



Mário Moreira Pinto

**Influência da curva de cozedura no desenvolvimento
de vidrados pretos na porcelana**



Mário Moreira Pinto

**Influência da curva de cozedura no desenvolvimento
de vidrados pretos na porcelana**

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Pedro Mantas, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e coorientação da Doutora Ana Segadães, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e supervisão de estágio da Engenheira Carla Rodrigues, Responsável de Tecnologia da Vista Alegre Atlantis S.A.

À minha família, por todo o esforço e apoio dados ao longo destes cinco anos.

o júri

presidente

Professor Doutor João António Labrincha Batista

Professor Associado com agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Doutora Marisa Célia da Silva Resende da Costa

Diretor de Qualidade, Grestel – Produtos Cerâmicos, S.A.

Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus orientadores o professor Pedro Mantas e a professora Ana Segadães, em especial ao professor Pedro Mantas pela orientação dada, por todo o conhecimento transmitido e pela pessoa fantástica que é e foi ao longo deste estágio.

Queria também agradecer à Vista Alegre Atlantis S.A. pela oportunidade de realizar o estágio na sua unidade industrial, não esquecendo a Eng. Carla Rodrigues pela supervisão e apoio prestados ao longo do estágio.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica pelos recursos disponibilizados ao longo deste trabalho e um agradecimento especial ao laboratório 9.3.6 por toda a ajuda disponibilizada.

Um agradecimento especial a todos os trabalhadores da Vista Alegre pelos conhecimentos transmitidos e pela ajuda fornecida no dia-a-dia da empresa, destacando a Eng.^a Joana Meneses, o Sr. Renato Arrais, Eng.^a Susana Arrais e Eng. Carla Rodrigues.

A toda a minha família, em especial aos meus pais por tornarem tudo isto possível.

Por último queria agradecer a todos os meus amigos pela companhia e motivação dadas que fizeram estes cinco anos serem fantásticos. Um agradecimento especial à Daniela pela ajuda, motivação e apoio constante ao longo de todo este trabalho.

palavras-chave

Vidrado preto brilhante; vidrado branco mate; porcelana, curva de cozedura.

resumo

Este relatório descreve o trabalho desenvolvido no estágio realizado na unidade industrial da Vista Alegre S.A., Ílhavo, produtora de porcelana dura. O objetivo do estágio foi identificar a origem e corrigir uma variação de tonalidade no vidrado preto brilhante observada durante a cozedura. No decorrer do estágio foi analisado um outro problema, com o vidrado branco mate, que apresentava um ligeiro brilho.

Caracterizou-se o pigmento preto realizando vários ensaios entre os quais uma análise granulométrica. Esta permitiu observar que a maioria das partículas tem um tamanho inferior a 2 μm . Noutros ensaios, fizeram-se difrações de raios X ao pigmento em cru e após tratamento térmico em diferentes atmosferas, para se ver qual a influência que esta tem no comportamento do pigmento. O pigmento é composto por NiFe_2O_4 e apresenta reação na presença de sílica. Quando a atmosfera é redutora, aparece níquel metálico. Realizaram-se ensaios em vidrados com diferentes quantidades de pigmento (de 3 a 8% em massa) e observou-se que a redução na quantidade de pigmento faz com que o vidrado adquira uma cor esverdeada, resultante, possivelmente, da dissolução parcial do pigmento na fase vítrea, que pode ser favorecida pelo reduzido tamanho das partículas.

Foram feitos ensaios para se ver qual a evolução dos vidrados com a temperatura. O resultado destes ensaios permitiu verificar que o pigmento preto retarda o desenvolvimento do vidrado. Recorrendo-se a caracterizações microscópicas, nomeadamente SEM e EDS (acoplado ao SEM), foi possível observar o desenvolvimento dos vidrados brancos mate, verificando-se que a cristalização só ocorre acima de 1300 °C.

Com base nestes resultados e com o intuito de melhorar as características dos vidrados foram feitas três curvas de cozedura. As diferentes cozeduras permitiram concluir que a quantidade de pigmento preto utilizada no vidrado deveria aumentar e desse modo aumentar também o tempo de cozedura (patamar) para que o desenvolvimento do vidrado fosse completo. O vidrado branco mate necessita apenas de um prolongamento no patamar de temperatura máxima. Concluiu-se que as variações no vidrado preto brilhante estão associadas à dissolução parcial do pigmento e a um tempo de cozedura reduzido.

O estágio serviu, também, para adquirir um conhecimento prático do funcionamento de uma empresa, ao permitir acompanhar o processo produtivo desde a criação dos moldes até à escolha final da louça, compreender e visualizar a utilização dos diversos métodos de conformação das peças, assim como os diferentes métodos de aplicação de vidrados, até aos de aplicação de decoração. Este estágio permitiu ainda observar e participar na resolução de pequenos problemas na produção diária da empresa.

keywords

Bright black glaze; matte white glaze; porcelain; firing cycle.

abstract

This report describes the work carried out during the internship at the industrial unit Vista Alegre S.A., Ílhavo, which produces continental porcelain. The objective of the internship was to identify the origin and to correct a tonality variation observed during firing of the bright black glaze. During the internship, another problem related to the brightness of a matte white glaze was also investigated.

The black pigment was characterized in several tests, among which a granulometric analysis. This allowed to observe that most of the particles have a size smaller than 2 μm . Other tests, namely X-ray diffraction analysis, were carried out on the pigment before and after thermal treatment under different atmospheres in order to see the atmosphere influence on the pigment behavior. The pigment is composed by NiFe_2O_4 and only reacts in the presence of silica. When fired under a reducing atmosphere, metallic nickel was detected. Tests were carried out on glazes with different pigment contents (from 3 to 8 wt. %) and it was observed that decreasing the pigment content leads to greenish coloration, likely due to the partial dissolution of the pigment in the vitreous phase, which can be promoted by low particle size.

Some tests were performed in order to understand the glaze development with temperature. The results showed that the black pigment delays the glaze development. Through microscopic characterization, namely SEM and EDS (coupled to SEM) analysis, it was possible to observe the development of the matte white glazes, in which crystallization only occurs above 1300 °C.

Based on these results, three firing curves were made aimed at improving the glazes characteristics. The different firings showed that the content of black pigment used in the glaze should be increased as well as the dwell time during firing in order to ensure that the glaze development is complete. In the case of the matte white glaze, the results demonstrated that the dwell time must be longer. It was also concluded that the changes observed in the bright black glaze are associated with the partial dissolution of the pigment and with the short firing time.

The internship also provided a practical knowledge about the production process of the company, which was followed from the molds production to the final ware sorting. Seeing the various shaping methods available, as well as the different glaze application and decoration methods, was helpful to understand them. Furthermore, this internship was also the opportunity to closely follow the company daily routine and allowed the participation on the resolution of the small day-to-day production problems.

Índice

Índice de Figuras.....	iii
Índice de Tabelas	v
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 Enquadramento do trabalho de estágio.....	3
1.1.1 História da Vista Alegre Atlantis.....	4
1.2 Porcelana	4
1.2.1 Definição e propriedades.....	4
1.2.2 Matérias-primas	7
1.2.3 Processos de conformação.....	8
1.2.4 Cozedura.....	9
1.3 Vidrados cerâmicos	11
1.3.1 Natureza do vidro	11
1.3.2 Formulação de vidrados	13
1.3.3 Papel dos óxidos	13
1.3.4 Matérias-primas	15
1.3.5 Cor nos vidrados	17
1.3.6 Vidrados mate	19
1.3.7 Métodos de aplicação do vidrado.....	19
1.3.8 Cozedura do vidrado.....	21
1.4 Fornos.....	22
1.4.1 Fornos intermitentes	22
1.4.2 Fornos contínuos	23
1.5 Cozedura.....	25
1.5.1 Baixo fogo	25
1.5.2 Alto fogo	26
1.5.3 Arrefecimento.....	26
1.6 Outras vertentes do estágio	27
Capítulo 2 – Parte experimental	31
Capítulo 3 – Resultados e discussão.....	39
3.1 Identificação dos problemas.....	41
3.1.1 Caracterização do pigmento.....	41
3.1.2 Caracterização do vidrado preto brilhante	45
3.1.3 Caracterização do vidrado branco mate	46

3.1.4	Caracterização do desenvolvimento dos vidrados.....	48
3.2	Cozeduras ensaiadas	53
3.2.1	Curvas padrão dos fornos da empresa	54
3.2.2	Cozedura com 8% de pigmento	56
3.2.3	Curva proposta para o vidrado preto brilhante	59
3.2.4	Curva de arrefecimento para o branco mate	61
3.2.5	Curva proposta para o virado branco mate	64
3.3	Minimização dos defeitos	67
Capítulo 4 – Conclusão		69
Referências		73

Índice de Figuras

Figura 1 – Diferentes resultados obtidos em amostras com o mesmo vidrado preto.	3
Figura 2 – Diagrama de fases do sistema $K_2O.Al_2O_3.4SiO_2-3Al_2O_3.2SiO_2-SiO_2$, onde estão representados os diferentes tipos de porcelana [6].	6
Figura 3 – Processo de conformação, prensagem isostática (esquerda) e contramoldagem (direita).	9
Figura 4 – Processos de conformação, enchimento à lambugem (esquerda) e moldagem por alta pressão (direita).	9
Figura 5 – Representação do ciclo de cozedura em conjunto com a curva dilatométrica, onde a curva constituída pelos pontos OABC representa a curva dilatométrica e a curva delineada por DABC representa a curva de cozedura [9]. O – Início da curva dilatométrica, A – ponto de dilatação máxima da pasta, B – início do arrefecimento, C – final da curva dilatométrica e também da curva de cozedura, D – início da curva de cozedura.	10
Figura 6 – Relação entre o estado vítreo, sólido e líquido [11]. A – fase líquida, B – ponto de fusão, C ponto de cristalização, D – fase sólida (cristal), E – ponto de transição vítrea.	12
Figura 7 – Intervalo de temperaturas nas quais os óxidos podem ser usados num vidrado [11]. Apesar de ser apresentado o óxido de boro (B_2O_3) na figura, os vidrados da Vista Alegre não utilizam este óxido.	14
Figura 8 – Método de vidragem manual utilizado na Vista Alegre.	20
Figura 9 – Técnica da cortina para aplicação de vidrados em chávenas.	20
Figura 10 – Imagens ilustrativas do processo de vidragem automática da louça na empresa Vista Alegre, onde os círculos realçam o percurso feito pela louça.	21
Figura 11 – Exemplo de um forno de câmara utilizado na Vista Alegre.	23
Figura 12 – Exemplos de placas de carboneto de silício utilizados nas vagonetas do forno contínuo da empresa.	24
Figura 13 – Forno túnel de vagonetas utilizado para cozer a louça na Vista Alegre, entrada do forno (esquerda) e saída do forno (direita).	25
Figura 14 – Fluxograma do processo de fabrico de porcelana branca da Vista Alegre.	28
Figura 15 – Suporte de porcelana utilizado para os ensaios de fusibilidade, contendo um vidrado padrão como referência e um vidrado novo testado.	29
Figura 16 – Fotografia do equipamento utilizado para a realização dos testes de resistência à abrasão.	30
Figura 17 – Exemplos dos provetes de pasta utilizados para as dilatometrias.	33
Figura 18 – Equipamentos utilizados para o controlo das propriedades dos vidrados: a) picnómetro de inox, b) taça Ford e c) viscosímetro Gallenkamp.	34
Figura 19 – Placas de porcelana utilizadas para estudar o desenvolvimento do vidrado com a variação da temperatura.	35
Figura 20 – Coordenadas cromáticas do sistema $L^*a^*b^*$: a) esfera tridimensional das coordenadas cromáticas e b) identificação da cor de uma maçã no sistema $L^*a^*b^*$ [13, 16].	36

Figura 21 – Equipamento utilizado na Vista Alegre para os testes de marcação metálica.....	37
Figura 22 – Distribuição granulométrica do pigmento preto.....	41
Figura 23 – Difrátogramas pigmento preto em cru e após tratamento térmico em atmosfera oxidante num cadinho de alumina (na universidade) e em atmosfera redutora num cadinho de porcelana (na Vista Alegre). Os difratogramas mostram a presença de duas fases: NiFe_2O_4 , com a letra A, e Ni (metálico), com a letra B.	42
Figura 24 – Difrátograma do pigmento preto cozido na empresa, em atmosfera redutora e num cadinho de alumina.....	43
Figura 25 – Difrátograma do vidrado preto após este ser cozido. A fase cristalina presente, identificada como FeNi_2O_4 , tem picos muito próximos da fase NiFe_2O_4 , que também poderia ser a fase presente.	44
Figura 26 – Amostras de vidrados com diferentes quantidades de pigmento preto na sua composição, nomeadamente 3, 4, 5, 6 e 8% em peso. As cozeduras foram feitas na Vista Alegre.	45
Figura 27 – Micrografia do vidrado branco mate. A seta indica o ponto no cristal onde foi realizada a análise química (EDS). A – Cristal com forma agulhada, B – cristal com forma quadrada.	46
Figura 28 – Espectro resultante da análise química ao cristal opacificante presente na matriz do vidrado mate.	47
Figura 29 – Difrátograma do vidrado branco mate cozido, onde estão presentes as fases cristalinas: alumina e mulite.	48
Figura 30 – Curvas de cozedura usadas no estudo do desenvolvimento do vidrado e cozidas no forno da universidade. Estas curvas foram baseadas na curva do forno contínuo da empresa (F2). Cada ciclo de cozedura é identificado pela temperatura máxima 1200, 1250, 1300 e 1350 °C.	49
Figura 31 – Resultado das cozeduras realizadas para compreender o desenvolvimento dos vidrados com a temperatura. Em cada imagem, as peças com vidrados mate estão sempre por cima enquanto as com vidrados brilhantes ficam por baixo.	50
Figura 32 – Micrografias das amostras cozidas do vidrado branco brilhante à esquerda e do vidrado preto brilhante à direita: B1 e P1) cozidas a 1200 °C, B2 e P2) cozidas a 1200° C com 30 min de patamar, B3 e P3) cozidas a 1300 °C, B4 e P4) cozidas a 1350 °C.....	51
Figura 33 – Micrografias das amostras cozidas do vidrado branco mate: C1) vidrado cozido a 1200 °C; C2) vidrado cozido a 1300 °C; e C3) vidrado cozido a 1350 °C.	52
Figura 34 – Curvas resultantes das dilatométrias realizadas às pastas de porcelana com diferentes composições: barbotina (azul), pasta plástica (verde) e granulado (vermelho).....	53
Figura 35 – Curvas representativas dos dois fornos da empresa onde: curva F2 é a curva padrão do forno contínuo e curva F9 é a curva padrão do forno intermitente.....	54
Figura 36 – Imagens da louça obtidas na cozedura padrão do forno F2: à esquerda estão os vidrados brilhantes e à direita os vidrados mate.....	55
Figura 37 – Cuvas de cozedura utilizadas para testar vidrado com 8% de pigmento. A cozedura no forno intermitente foi feita com a 'Curva F9' e no forno contínuo com a 'Curva F2'.....	57
Figura 38 – Resultados das cozeduras realizadas na empresa onde, em ambas as imagens, à esquerda estão as peças recozidas no forno F2 e à direita as peças apenas cozidas no forno F9. Na	

imagem da esquerda estão as chávenas com preto mate normal (6% pigmento) e na da direita os pires com preto brilhante (8% pigmento).....	57
Figura 39 – Curva proposta para melhorar o vidrado preto brilhante e curva original do forno F9 para comparação.....	59
Figura 40 – Curva padrão do forno intermitente (Curva F9) e curva sugerida para melhorar os resultados do vidrado branco mate.	61
Figura 41 – Resultados da cozedura no forno intermitente com a curva sugerida para o vidrado branco mate.	62
Figura 42 – Curvas das cozeduras realizadas no forno do laboratório para estudar qual a diferença final no vidrado branco mate quando se prolonga o patamar e quando se faz um arrefecimento controlado.....	64
Figura 43 – Curva de cozedura proposta para melhorar o vidrado branco mate no forno intermitente (F9).	65
Figura 44 – Louça cozida com a curva criada, para melhorar o branco mate.	66
Figura 45 – Curvas propostas para melhoria ou resolução dos defeitos debatidos ao longo do estágio.	68

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Matérias-primas geralmente utilizadas na formação de vidrados [11].	16
Tabela 2 – Apresentação de algumas combinações de elementos utilizadas para formar pigmentos [13].	18
Tabela 3 – Valores das quantidades relativas das fases cristalinas presentes no vidrado branco mate cozido, obtidas pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).	48
Tabela 4 – Valores de $L^*a^*b^*$ realizada à louça resultante das cozeduras com as curvas padrão de cada forno (F2 e F9) e valores de peças padrão para comparações.....	55
Tabela 5 – Valores do teste de marcação metálica realizado às peças resultantes das cozeduras com as curvas padrão nos dois fornos (F2 e F9), onde 6x, 12x e 18x é o número de passagens da faca.	56
Tabela 6 – Valores $L^*a^*b^*$ de: uma peça padrão; louça cozida apenas no forno F2; vidrado preto brilhante com 8% de pigmento cozido no forno F2 e vidrado preto brilhante com 8% de pigmento cozido no forno F9 e recozido no forno F2.	58
Tabela 7 – Valores de $L^*a^*b^*$ das peças da cozedura no forno intermitente (F9) com a curva para melhorar o aspeto do vidrado preto: as peças brancas e pretas brilhantes normais e uma peça com 8% de pigmento. São também apresentados os valores de peças padrão brancas e pretas para comparação.....	60
Tabela 8 – Resultados do teste de marcação metálica à louça cozida no forno intermitente com a curva proposta para o vidrado preto brilhante. Os valores 6x, 12x e 18x representam o número de passagens da faca no prato.....	60

Tabela 9 – Valores de $L^*a^*b^*$ da louça da cozedura no forno F9 com a curva sugerida para o vidrado branco mate em comparação com peças padrão.....	62
Tabela 10 – Valores do teste de marcação metálica realizado às peças resultantes da cozedura no forno F9 com a curva sugerida e para comparação os valores do mesmo teste às peças da cozedura no forno contínuo (F2) com a curva padrão, onde 6x, 12x e 18x é o número de passagem da faca.	63
Tabela 11 – Quantidades relativas das fases cristalinas presentes nos vidrados brancos mate, cozidos no laboratório, prolongando o patamar na temperatura máxima ('1ª curva teste') e reduzindo a taxa de arrefecimento ('2ª curva teste'), obtidas pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).	65
Tabela 12 – Valores de $L^*a^*b^*$ das peças cozidas no forno intermitente (F9) com a curva proposta para melhorar o vidrado branco mate. São também apresentados os valores de uma peça padrão branca e preta para comparação.	66
Tabela 13 – Resultados do teste de marcação metálica feito à louça da cozedura no forno intermitente com a curva proposta para melhorar o vidrado branco. Os valores 6x, 12x e 18x representam o número de passagens da faca no prato	67

Capítulo 1 – **Introdução**

1.1 Enquadramento do trabalho de estágio

O presente relatório foi escrito com base no estágio curricular realizado na empresa Vista Alegre Atlantis, sediada em Ílhavo, e realizou-se sob o pretexto da unidade curricular Estágio/Dissertação do curso de Engenharia de Materiais da Universidade de Aveiro.

O estágio permitiu estudar a influência da curva de cozedura nas propriedades dos vidrados utilizados na empresa, de maneira a entender o porquê da ocorrência de variações na cor dos mesmos. Os vidrados em estudo foram o preto brilhante, o preto mate e o branco mate. O problema proposto para o estágio foi o facto do vidrado preto brilhante após cozedura não apresentar o aspeto estético desejado; por exemplo, por observação da Figura 1, verifica-se que por vezes o preto aparentava ter um aspeto metalizado ou acinzentado e também é comum aparecer um tom esverdeado no bordo de algumas peças. Já no decorrer do estágio, foi apresentado um outro problema para se tentar solucionar: o branco mate evidenciava um excesso de brilho que se pretendia reduzir. O vidrado preto mate foi também utilizado neste estágio, mas estava em fase de teste e o pretendido era tentar ajustar uma curva que permitisse obter um bom resultado em termos de cor e brilho.



Figura 1 – Diferentes resultados obtidos em amostras com o mesmo vidrado preto.

Com o aparecimento do defeito no vidrado preto brilhante a empresa regista quebras de produção, o que representa custos, seja pela louça que necessita de ser recozida ou pela perda total da peça que resulta em resíduos, cuja eliminação também acarreta custos.

O objetivo proposto para o estágio centrou-se em identificar e corrigir, através de alterações nos ciclos de cozedura, a causa destes defeitos para assim resolver ou melhorar o problema em questão ou ambos. De realçar que se pretende alcançar estes objetivos sem que o vidrado perca uma característica específica, a resistência à marcação metálica.

1.1.1 História da Vista Alegre Atlantis

Em 1824, a fábrica de porcelana da Vista Alegre foi fundada por José Ferreira Pinto Basto, sendo a primeira unidade industrial dedicada à produção da porcelana em Portugal. A fábrica foi construída na Quinta da Ermida, junto à Ria de Aveiro, perto da vila de Ílhavo, propriedade do próprio José Ferreira Pinto Basto. Inicialmente a empresa produzia porcelana e vidro, mas em 1880 a Vista Alegre deixou de produzir vidro dedicando-se exclusivamente ao fabrico de porcelana.

Na transição do século XIX para o século XX e início deste último século, a empresa passou por um período menos positivo, devido à instabilidade política e social vivida no país nessa época. Após a década de 20, a empresa registou um grande crescimento, fruto do desenvolvimento tecnológico, da adaptação ao mercado e da expansão para os mercados internacionais. Durante o século XX a empresa manteve-se estável, permitindo desenvolvimentos internos e aumento de infraestruturas.

No final da década de 90 efetuou-se a fusão da Vista Alegre com o grupo cerâmico Cereport, o que permitiu um crescimento económico acrescido, consolidando a sua posição nos mercados internacionais. Em 2001, foi formado o grupo Vista Alegre Atlantis tornando-se no maior grupo nacional de produção de louça e passando novamente a produzir vidro. No ano de 2009 o grupo Vista Alegre Atlantis foi adquirido pelo grupo multinacional Visabeira, no qual se mantém integrado atualmente.

1.2 Porcelana

1.2.1 Definição e propriedades

Materiais cerâmicos definem-se como materiais que são processados a partir de matérias-primas naturais ou sintéticas, que após conformação na forma desejada sofrem um tratamento térmico (cozedura), que lhes confere a coesão necessária para serem posteriormente utilizados e as propriedades finais requeridas [1].

São materiais sólidos, inorgânicos e não-metálicos, baseados em silicatos, insolúveis em água, bem como em muitos dos ácidos ou bases, e contêm pelo menos 30% de compostos cristalinos [2].

Os cerâmicos podem ser utilizados em diversas aplicações, como domésticas, científicas e de engenharia e podem ser distinguidos entre tradicionais e avançados, dependendo das suas aplicações, matérias-primas e técnicas de processamento [3].

Os cerâmicos tradicionais provêm de tradições e métodos com vários séculos. A sua conformação é feita por técnicas tradicionais, como a moldagem plástica ou o enchimento à lambugem, e é seguida de vidragem e cozedura. Estes cerâmicos são maioritariamente utilizados em aplicações de construção (cerâmicos estruturais), em produtos como tijolos,

pavimentos, revestimentos e sanitários, ou também em artigos domésticos, como louça e decorações. Os cerâmicos avançados são conseguidos utilizando matérias-primas mais refinadas, como óxidos, carbonetos ou nitretos, ou seja, materiais que não são obtidos de forma direta da natureza. As suas microestruturas finais são mais finas, mais homogêneas e, em geral, menos porosas do que as dos cerâmicos tradicionais[4].

As porcelanas são geralmente consideradas cerâmicos tradicionais e as suas principais vantagens tecnológicas são a alta resistência mecânica, a baixa absorção de água, a translucidez e a durabilidade. Uma peça de porcelana é tipicamente feita de argilas e caulinos, feldspatos e areia, juntamente com outros constituintes para promover as características desejadas, como a cor branca na pasta, que é cozida a 1350-1400 °C. As argilas e os caulinos proporcionam plasticidade à mistura no processo de conformação, enquanto o feldspato é um agente fundente, que promove a formação de fases líquidas por reação com a sílica amorfa proveniente da argila, e reduz a temperatura de cozedura [5]. Após cozedura, a porcelana é um material policristalino, cuja microestrutura é composta por 15 a 40% em volume de fases cristalinas (estrutura organizada) de mulite e quartzo não dissolvido, dispersas em 60 a 85% em volume de fase vítrea [4].

Como referido anteriormente, as principais matérias-primas utilizadas na porcelana são os caulinos e argilas, feldspatos e areia. Por este motivo, os três principais componentes óxidos da porcelana são K_2O , Al_2O_3 e SiO_2 , que se relacionam em equilíbrio através do sistema leucite-mulite-sílica ($K_2O.Al_2O_3.4SiO_2-3Al_2O_3.2SiO_2-SiO_2$), representado na Figura 2 [6].

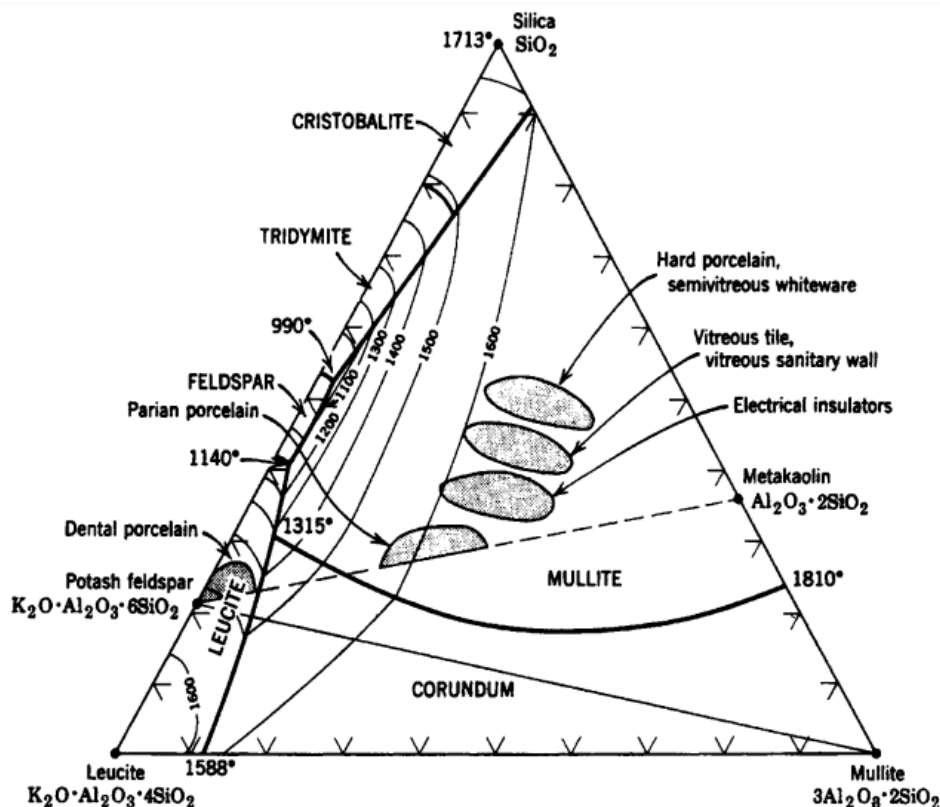


Figura 2 – Diagrama de fases do sistema $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - SiO_2$, onde estão representados os diferentes tipos de porcelana [6].

É habitual considerar dois tipos de porcelana, nomeadamente a porcelana de pasta dura e de pasta macia. As principais diferenças entre elas devem-se à composição química, o que altera não só as suas propriedades, mas também as temperaturas de cozedura. No que diz respeito à composição química, comparativamente à porcelana dura, a porcelana macia utiliza maiores percentagens de argilas plásticas em substituição de algum caulino e maiores quantidades de fundente. A porcelana dura típica tem na sua constituição: 45% caulino, 5% argilas, 25% feldspato e 25% areia de quartzo. Em termos da temperatura de cozedura, a porcelana dura é cozida entre 1350 e 1400 °C, enquanto que a porcelana macia coze a temperaturas inferiores, entre 1280 e 1300 °C. Da cozedura destes dois tipos de porcelana obtêm-se produtos finais com características distintas. A porcelana macia apresenta uma dureza menor comparativamente com a porcelana dura, pois, como referido anteriormente, a porcelana macia utiliza maiores percentagens de fundentes e argilas que lhe conformam uma dureza inferior [1, 7].

Na Vista Alegre as formulações das pastas de porcelana utilizadas são feitas por sub-contratação, ou seja, é efetuada por uma empresa especializada que produz as pastas com as composições desejadas, tendo em conta a qualidade exigida. Na empresa, Vista Alegre, é produzida porcelana dura.

1.2.2 Matérias-primas

É comum dividir as matérias-primas para o fabrico dos cerâmicos tradicionais em três grupos: material plástico, constituído maioritariamente por minerais das argilas; fundentes, geralmente feldspatos alcalinos, carbonatos de cálcio e de magnésio; e desengordurantes ou inertes, quase sempre areia (quartzo), que facilitam a secagem e diminuem a plasticidade durante a secagem e a retração durante a cozedura.

Argilas e caulinos

Como matéria-prima cerâmica, a argila é o material que há mais anos é utilizado. Esta forma uma massa pegajosa e coesa quando misturada com água. A massa húmida é facilmente moldável, tornando-se dura e quebradiça após secagem, mantendo assim a sua forma. Quando aquecida a temperaturas elevadas, torna-se ainda mais dura, resistente e deixa de ser suscetível à ação da água [8].

As argilas e os caulinos permitem a conformação de peças nas mais diversas formas. A rocha caulino contém a caulinite, que é o principal constituinte de muitas argilas [8].

Feldspato

O feldspato é um fundente: ao ser adicionado a um material, vai permitir que este forme fase líquida a temperaturas inferiores. Na porcelana, as quantidades de fundentes presentes na constituição da matéria-prima têm de ser controladas e limitadas, uma vez que não é desejável a ocorrência de mais fase líquida do que a necessária para que a peça cozida tenha a resistência adequada. O excesso de fundente provoca deformação nas peças, como por exemplo, arrear durante a cozedura. Embora qualquer material que promova fusão seja considerado fundente, para os materiais que contêm sílica os fundentes mais eficazes são aqueles que contêm óxidos alcalinos, como o Na_2O , K_2O ou o Li_2O , ou alcalinoterrosos, como o MgO ou o CaO . Estes óxidos estão presentes em diferentes grupos de feldspatos, sendo estes [8]:

- Feldspato de potássio (ortoclase): KAlSi_3O_8
- Feldspato de sódio (albite): $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
- Feldspato de cálcio (anortite): $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Inertes

Para evitar retrações excessivas na secagem e na cozedura das pastas cerâmicas, é necessário usar compostos que contrariem a plasticidade que os minerais das argilas dão às pastas e a retração provocada pela fusão dos fundentes e que sejam pouco reativos às temperaturas de cozedura comuns. Estes materiais são designados de desengordurantes ou inertes

O quartzo é o inerte mais vulgarmente utilizado na porcelana, sendo determinante na evolução microestrutural [6]. O quartzo é uma forma cristalina da sílica (SiO_2). Existem outras formas de óxido de silício além do quartzo, sendo as mais importantes em cerâmica a tridimite e a cristobalite, mas estas são raras na natureza. O quartzo é, pelo contrário, abundante na natureza, sendo o constituinte das areias.

Apesar de ser estruturalmente estável à temperatura ambiente, ao ser submetido a temperaturas altas, como por exemplo durante a cozedura, quando atinge a temperatura de 573°C o quartzo sofre alterações na sua estrutura, ocorrendo uma modificação na estrutura cristalina, da qual resulta a expansão da rede cristalina, provocando a transformação de quartzo- α , que é estável à temperatura ambiente, em quartzo- β que é a estrutura obtida acima de 573°C . Este fenómeno é conhecido como a inversão de quartzo α - β e é reversível, ou seja, no arrefecimento ocorre o inverso, uma transição de quartzo- β para quartzo- α [8].

1.2.3 Processos de conformação

O processamento tradicional de pós cerâmicos pode ser realizado por dois meios. Um meio é utilização de uma suspensão ou pasta para moldar o corpo em verde, antes da cozedura. O outro meio é o processamento a seco de pós cerâmicos, sendo o corpo em verde obtido por prensagem do pó seco em conjunto com um ligante [2].

Nos processos de conformação da empresa, as diferentes pastas são designadas por: granulado, para os pós (de modo a facilitar a comunicação na empresa também é designado por PP); pasta plástica, para a pasta com baixo teor em água, mas o suficiente para a tornar moldável (designada por PT na empresa); barbotina, pasta em estado líquido (designada por PC na empresa). Podem ser utilizados diversos métodos na conformação. Na Vista Alegre os pós secos são utilizados na prensagem isostática, sobretudo para a produção de pratos e saladeiras de formas simples, Figura 3 (esquerda). A pasta plástica, com aproximadamente 20% de água, é utilizada na moldagem e na contramoldagem, sendo empregue principalmente para conformar chávenas e pires, Figura 3 (direita). A barbotina, suspensão com aproximadamente 40% de água, é utilizada no enchimento à lambugem (Figura 4 à esquerda), método que pode ser usado para diversas aplicações tais como jarras, terrinas, asas de suporte, entre outras. Esta pasta pode também ser usada na moldagem por alta pressão, que é utilizada principalmente para formar travessas, como visível na Figura 4 (direita) [1].



Figura 3 – Processo de conformação, prensagem isostática (esquerda) e contramoldagem (direita).



Figura 4 – Processos de conformação, enchimento à lambugem (esquerda) e moldagem por alta pressão (direita).

1.2.4 Cozedura

Na porcelana são realizadas duas cozeduras, uma antes da vidragem e a outra após a vidragem. A primeira cozedura, designada de chacotagem, é realizada a temperaturas próximas de 1000 °C. Os objetivos desta primeira cozedura incluem remover a água de constituição e conferir alguma resistência mecânica à peça antes da vidragem.

A cozedura final, também designada de cozedura de alto fogo, que se processa a temperaturas superiores (1350-1400 °C), tem como objetivo densificar a peça e maturar o vidrado. Na porcelana, parte desta segunda cozedura é realizada em atmosfera redutora, para que as quantidades residuais de ferro férrico (Fe^{3+}) presentes nas matérias-primas sejam reduzidas a ferro ferroso Fe^{2+} , evitando assim a coloração amarelada na porcelana.

Os fornos de cozedura de produtos cerâmicos podem ser do tipo intermitente ou do tipo contínuo. Os fornos intermitentes são usados sobretudo para produções em menor quantidade, como decorações ou esculturas, e os fornos contínuos são utilizados para produções em maior volume, como produções em série.

A cozedura dos cerâmicos assenta no estabelecimento da curva de cozedura, que deve ter em conta os pontos críticos de cozedura e as variações na composição da pasta, entre

outros aspetos. Para que a cozedura de um produto seja correta deverá ser definida uma curva de cozedura adequada ao produto em questão. A criação da curva de cozedura tem em conta vários fatores, nomeadamente temperatura, tempo, velocidade de aquecimento e arrefecimento e atmosfera do forno. Particularmente importantes são as dilatações ou retrações que o cerâmico sofre durante o aquecimento e o arrefecimento, pelo que o fator determinante para a criação da curva de cozedura é a análise dilatométrica das peças cerâmicas a cozer. Através da curva dilatométrica é possível construir a curva de cozedura duma pasta cerâmica [9]. Esta construção é ilustrada na Figura 5.

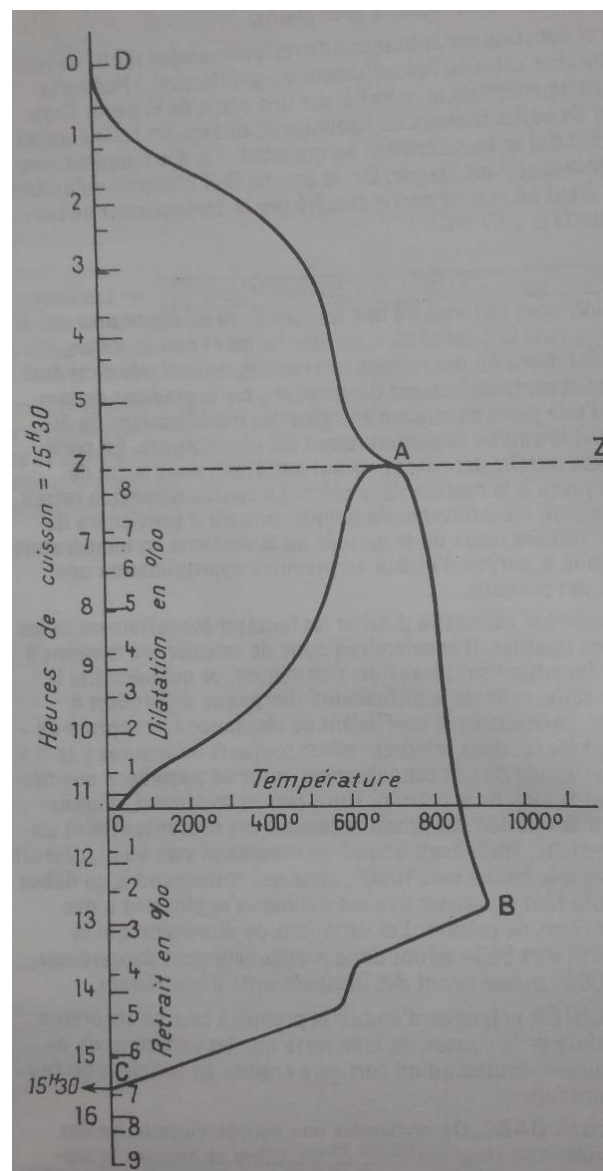


Figura 5 – Representação do ciclo de cozedura em conjunto com a curva dilatométrica, onde a curva constituída pelos pontos OABC representa a curva dilatométrica e a curva delineada por DABC representa a curva de cozedura [9]. O – Início da curva dilatométrica, A – ponto de dilatação máxima da pasta, B – início do arrefecimento, C – final da curva dilatométrica e também da curva de cozedura, D – início da curva de cozedura.

As curvas de dilatação e retração dos produtos cerâmicos apresentam as variações que esses produtos sofrem em função da temperatura. Nessas curvas é observável que em pequenos intervalos de temperatura podem ocorrer grandes dilatações ou retrações nas peças. Essas dilatações ou retrações podem ser em parte devidas às transformações do quartzo a 573 °C, que provocam a expansão e retração da peça no aquecimento e arrefecimento, respectivamente. As retrações registradas são resultantes da densificação na peça cerâmica bem como de perdas de matéria na peça como por exemplo a água. As zonas em que ocorrem estas dilatações e retrações bruscas são representadas na curva de cozedura como patamares de temperatura, ou como velocidades de aquecimento ou arrefecimento baixas, porque se essa velocidade for muito acentuada pode gerar tensões internas ou mesmo levar à rotura da peça. A velocidade de aquecimento ideal será aquela que evite o aparecimento de defeitos causados por tensões internas [9].

Em função da curva dilatométrica, representada na Figura 5 como OABC, é possível criar a curva de cozedura. Representado o segmento de curva AD, simétrico a OA, através do eixo de simetria Z' é obtida a curva DABC, que é a curva própria para a cozedura da peça. No gráfico do ciclo de cozedura, o eixo DC será representativo do tempo de cozedura para os fornos intermitentes, ou do espaço percorrido pelas vagonetas, nos fornos contínuos.

1.3 Vidrados cerâmicos

1.3.1 Natureza do vidro

O termo vidrado (*glaze*, em inglês) é a designação comum que é dada ao revestimento vítreo que é aplicado sobre uma peça cerâmica ou substrato cerâmico. Este termo também pode ser utilizado para a mistura dos materiais prontos para aplicação numa peça cerâmica, podendo esta mistura ser uma suspensão ou apenas um pó. Após o tratamento térmico (cozedura) esta mistura vitrifica, desenvolvendo um vidrado sobre a superfície da peça [10].

A capacidade de formar vidro é característica apenas de um pequeno número de óxidos inorgânicos, sendo o mais importante a sílica, embora óxidos de outros elementos, como fósforo, antimônio e germânio, possam também existir no estado vítreo. Vidrados cerâmicos são, por norma, combinações complexas de silicatos e boratos [11].

Estes revestimentos vítreos são essencialmente um vidro ligado a um corpo, constituindo uma cobertura no cerâmico, que deve satisfazer os seguintes requisitos [11]:

- Solubilidade muito baixa em ácidos e bases, que podem ser encontrados durante o uso, e nenhuma em água.
- Resistência ao risco e a danos mecânicos.

- Compatibilidade térmica e química com o corpo cerâmico para evitar defeitos como fissuração e descamação.
- Permitir a produção dos efeitos decorativos desejados.
- Fundível dentro de um intervalo de temperaturas que seja adequado ao corpo cerâmico.

Os vidrados também possuem as vantagens e desvantagens existentes no vidro. O vidro é definido como o produto inorgânico resultante de uma fusão, que foi arrefecido sem ocorrer cristalização. A relação entre os estados vítreos (vidro), sólido e líquido é explicada pelo diagrama do volume específico versus temperatura, apresentado na Figura 6.

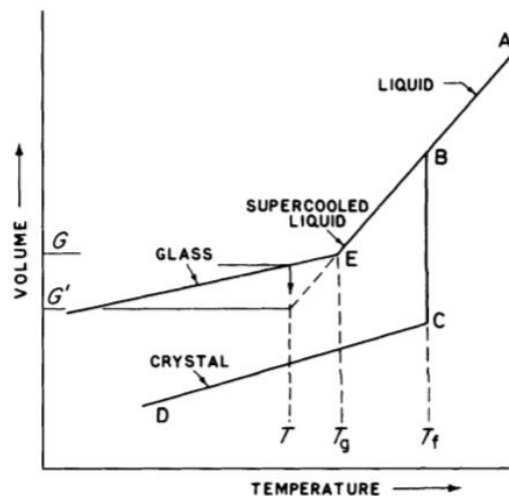


Figura 6 – Relação entre o estado vítreo, sólido e líquido [11]. A – fase líquida, B – ponto de fusão, C ponto de cristalização, D – fase sólida (cristal), E – ponto de transição vítrea.

Considerando um líquido pouco viscoso, que vai arrefecer lentamente de A para B, à temperatura do ponto de fusão (T_f) irá ocorrer a cristalização até C. Pelo contrário, num líquido com alta viscosidade, o arrefecimento é suficientemente rápido para que a cristalização não ocorra à temperatura (T_f). Em vez disso, um líquido sobrearrefecido continua ao longo da linha BE até ao ponto E, que corresponde à temperatura de transição vítrea (T_g). A esta temperatura o material sofre uma alteração significativa no coeficiente de expansão térmica (a inclinação da curva volume-temperatura). A partir desta temperatura, a variação da expansão assemelha-se à de um sólido.

O vidro é um material que mantém a organização atômica de um líquido, mas para o qual as mudanças de volume com a temperatura são semelhantes às de um sólido cristalino [10].

1.3.2 Formulação de vidrados

Os vidrados são quase sempre aplicados nas peças sob a forma de uma suspensão aquosa, com o substrato a absorver água e o revestimento a ser seco ao ar antes da sua cozedura. A preparação da suspensão é independente do tipo de constituintes usados, tais como fritas pré-fundidas ou matérias-primas insolúveis. A suspensão de vidrado é preparada por trituração e mistura em água com as proporções requeridas dos materiais constituintes e posteriormente é ajustada a viscosidade e densidade para se obter um revestimento com a espessura desejada [11].

No caso de vidrados de alto fogo, que fundem a temperaturas de 1250 °C ou superiores, na sua constituição têm por norma três a cinco partes de sílica por parte de outros constituintes [10]. A Vista Alegre já não tem uma secção de formulação de vidrados, pois atualmente todos os vidrados utilizados são adquiridos a empresas externas.

Vidrados de porcelana

Na produção de porcelana feldspática ou de pasta dura, o corpo argiloso é primeiramente cozido a temperaturas baixas (chacotagem a 900 – 1000 °C). Após a aplicação do vidrado, a peça será cozida a alta temperatura (alto fogo a 1300 – 1400 °C), para ocorrer em simultâneo o desenvolvimento do corpo e do vidrado. As condições redutoras são utilizadas nesta etapa. Como a translucidez é uma das características mais atrativas da porcelana de pasta dura, os vidrados aplicados são normalmente incolores e transparentes, embora por vezes possam ser parcialmente opacos.

Devido às temperaturas altas de cozedura, estes vidrados são crus e isentos de chumbo. São geralmente constituídos por feldspato, quartzo, caulino, carbonato de cálcio e dolomite ou outra fonte de óxido de magnésio. Vidrados de porcelana dura tipicamente contêm sílica em grandes quantidades, normalmente 79 – 83 mol% (aproximadamente 70 – 75 % em massa). Como consequência possuem excelente resistência ao ataque por ácidos e bases [12].

1.3.3 Papel dos óxidos

Como já foi referido, diversos óxidos são capazes de formar vidro. A sílica é o óxido mais importante, pois por si própria é capaz de formar vidro, desde que a temperatura seja suficientemente alta. Por este motivo a sílica é o constituinte maioritário nas formulações de vidrados.

O grande problema da sílica como componente de um vidrado é o elevado ponto de fusão (1710 °C). Deste modo, a principal razão para a adição de outros óxidos na formulação do vidrado deve-se à sua capacidade de funcionarem como fundentes para reduzir a

temperatura de cozedura do vidro. Os fundentes mais utilizados e as suas temperaturas de fusão são apresentadas na Figura 7 [10].

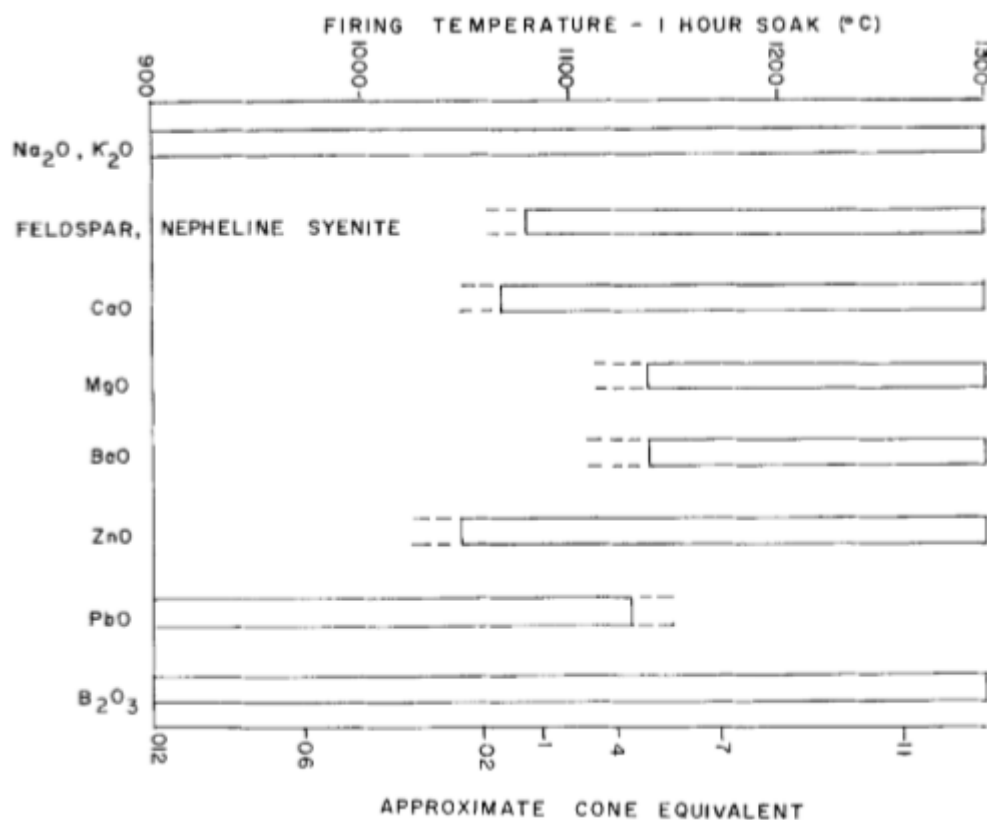


Figura 7 – Intervalo de temperaturas nas quais os óxidos podem ser usados num vidro [11]. Apesar de ser apresentado o óxido de boro (B₂O₃) na figura, os vidrados da Vista Alegre não utilizam este óxido.

Na Figura 7 percebe-se que o Na₂O é usado como fundente ao longo de todo o intervalo de temperaturas. Este óxido é quimicamente bastante ativo e funciona em revestimentos cerâmicos como um dos fundentes mais fortes. Além disso, vidrados possuindo sódio podem ser bastante coloridos pela adição apropriada de pigmentos. A grande desvantagem do Na₂O é o elevado coeficiente de expansão térmica que lhe está associado. O Li₂O é o mais ativo dos fundentes alcalinos; no entanto, devido ao seu custo elevado, o seu uso é normalmente restrito àqueles vidrados em que o poder fundente é realmente necessário. O K₂O é bastante semelhante ao Na₂O e é frequentemente utilizado em conjunto com este. Mas existem pequenas diferenças: o potássio, por exemplo, melhora o brilho do vidro em relação ao sódio [10, 11].

As terras alcalinas (óxidos alcalinos-terrosos), como MgO, CaO, SrO e BaO, são fundentes ativos apenas a temperaturas altas. Abaixo de 1100 °C podem até inibir a fusão em vez de a promover [10]. A maioria dos vidrados contém CaO, pois está disponível na natureza, é barato e fornece propriedades desejáveis aos vidrados. A sua principal função é atuar

como fundente, não tanto pelo seu ponto de fusão, que é elevado, mas sim pela sua contribuição para uma baixa viscosidade no vidro fundido. A ação das outras terras alcalinas é semelhante à do CaO.

O óxido de zinco, ZnO, é útil como fundente acima de 1000 °C, sobretudo quando utilizado em pequenas quantidades, pois funciona como catalisador para a fusão de outros óxidos. Quando utilizado em grandes quantidades, pode, contudo, provocar a formação de defeitos e até cristalização, obtendo-se assim uma superfície mate [10].

Outro dos óxidos que contribui para as propriedades funcionais do vidro é a alumina (Al_2O_3). Os únicos vidros sem alumina são aqueles em que se pretende desenvolver cristais no arrefecimento. Os vidros que contêm alumina são ideais para superfícies que estão na posição vertical aquando da cozedura, pois aumenta a viscosidade do vidro fundido [10].

O óxido de chumbo é um bom fundente, ativo até temperaturas de aproximadamente 1150 °C (acima desta temperatura torna-se volátil). Por este motivo, e devido à sua toxicidade, este óxido não é utilizado nos vidros da porcelana. Para altas temperaturas de maturação de vidros, como as utilizadas na porcelana e em sanitários, os vidros são inevitavelmente livres de chumbo, sendo a ação fundente garantida pela utilização conjunta de óxidos dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos [11].

1.3.4 Matérias-primas

Por diversas razões, os vidros cerâmicos não são preparados pela simples mistura dos diferentes óxidos constituintes. Em vez disso, tanto quanto possível, são utilizados minerais naturais com o objetivo de obter uma fusão mais rápida e um menor custo de produção. Muitos destes minerais contêm mais do que um óxido na sua composição; consequentemente a escolha das matérias-primas é limitada pela presença destes num dado material. Tais matérias-primas são apresentadas na Tabela 1 onde, para os diversos óxidos, são apresentadas as possíveis matérias-primas.

Tabela 1 – Matérias-primas geralmente utilizadas na formação de vidrados [11].

To Add	Possible Raw Materials	Other Oxides Introduced
Li_2O	Spodumene	Al_2O_3 , SiO_2
Na_2O	Feldspars Nepheline syenite	K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 K_2O , Al_2O_3 , SiO_2
K_2O	Feldspars Muscovite mica	Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 Al_2O_3 , SiO_2
CaO	Wollastonite Calcium carbonate (whiting) Dolomite	SiO_2 - MgO
MgO	Heavy magnesium oxide Magnesium Carbonate Dolomite Talc	- - CaO CaO , SiO_2
SrO	Strontium carbonate	-
BaO	Barium carbonate	-
ZnO	Zinc oxide	-
PbO	Lead bisilicate	SiO_2
Al_2O_3	Corundum (heavy alumina) Alumina hydrate Feldspars Nepheline syenite Kaolin clay Ball clay Muscovite mica Pyrophyllite	- - Na_2O , K_2O , SiO_2 Na_2O , K_2O , SiO_2 SiO_2 SiO_2 K_2O , SiO_2 SiO_2
SiO_2	Quartz sand, Flint Feldspars Nepheline syenite Wollastonite Kaolin clay Ball clay Muscovite mica Pyrophyllite Talc Zircon	- Na_2O , K_2O , Al_2O_3 Na_2O , K_2O , Al_2O_3 CaO Al_2O_3 Al_2O_3 K_2O , Al_2O_3 Al_2O_3 CaO , MgO ZrO_2
ZrO_2	Zircon	SiO_2
TiO_2	Anatase	-

É necessário ter em consideração alguns fatores na seleção das matérias-primas a usar em vidrados cerâmicos, tais como:

- A composição química do material, incluindo as impurezas esperadas;
- A disponibilidade e localização destes materiais;
- O comportamento em suspensão aquosa;
- O comportamento durante o processamento;
- O custo.

Entre as impurezas, o óxido de ferro, o óxido de titânio e o cromato de ferro são particularmente indesejáveis. Por outro lado, algumas impurezas podem ser desejáveis. Como

regra geral, materiais menos puros, especialmente aqueles que contêm elementos voláteis, que se decompõem abaixo de 500 °C, são mais reativos que os materiais muito puros [10].

1.3.5 Cor nos vidrados

Uma das razões mais importantes para a aplicação de um vidrado é a higiene e outra é melhorar a aparência do produto. A cor de um produto é o elemento principal da aparência e, como tal, a maioria dos vidrados cerâmicos contém componentes adicionados especialmente para se obter a cor desejada.

Existem três métodos para se obter cor numa peça cerâmica. O primeiro consiste em dar cor ao artigo cerâmico antes da aplicação do vidrado, por exemplo, utilizando uma pasta que por si própria irá desenvolver determinada cor, e posteriormente é aplicado um vidrado transparente. O segundo método baseia-se na utilização de vidrados corados que na sua formulação contêm elementos que conferem cor. O terceiro e último método passa pela aplicação normal de vidrado, na peça cerâmica, e posterior aplicação de cor como modo de decoração.

Vidrados corados

Existem três modos de obter cor numa matriz vítrea. Num desses métodos, iões de certos metais de transição podem ser adicionados diretamente na formulação do vidrado. Durante a cozedura estes dissolvem-se e tornam-se parte do revestimento vítreo. Este método é difícil de ser usado em revestimentos, porque a força de coloração e a pureza da cor raramente podem ser obtidos em revestimentos com pequena espessura e, a menos que seja realizada uma cuidadosa seleção das matérias-primas, acabam por ocorrer defeitos no revestimento.

O outro modo de se obter cor consiste em induzir a precipitação de um cristal. Certos óxidos, como o óxido de titânio e o de zircónio, dissolvidos em pequenas proporções num material vítreo, poderão originar a precipitação de cristais quando a temperatura baixa, pois, regra geral, a solubilidade do sólido diminui com a temperatura. Este método é sobretudo usado para a opacificação de brancos, que é a produção de uma cor branca opaca, e é raramente utilizado para outras cores.

O último método para se obter cor numa matriz vítrea é através da dispersão, nessa matriz, de cristais que são coloridos e insolúveis, designados por pigmentos. A cor do cristal é então transmitida para a matriz transparente. Este método é um dos mais utilizados para dar cor a vidrados cerâmicos [10].

A cor também pode ser aplicada à louça depois da cozedura do vidrado, ou seja, na decoração, mas neste caso será necessária uma terceira cozedura do cerâmico.

Na Tabela 2 estão ilustradas, de forma simples, algumas das combinações de elementos que podem ser usadas para se produzir cores em vidrados cerâmicos.

Tabela 2 – Apresentação de algumas combinações de elementos utilizadas para formar pigmentos [13].

Nome comum	Fórmula
Azul de cobalto	CoAl_2O_4
Azul de cobalto e estanho	SnCo_2O_4
Azul de cobalto e crómio	$\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
Azul de cobalto, zinco e alumina	$\text{Co}, \text{Zn}(\text{Al})_2\text{O}_4$
Preto de cobre e crómio	CuCr_2O_4
Preto de manganês e ferro	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$
Preto de ferro, cobalto e crómio	$(\text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
Preto de ferro e titânio	TiFe_2O_4
Preto de ferro e cobalto	$(\text{Fe}, \text{Co}) \text{Fe}_2\text{O}_4$
Castanho de ferro e crómio	$\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
Castanho de níquel e ferro	NiFe_2O_4
Castanho de zinco e ferro	$(\text{Zn}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
Castanho de zinco, ferro e crómio	$\text{Zn}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
Verde de crómio e cobalto	$\text{Co}(\text{Cr})_2\text{O}_4$
Verde de cobalto, zinco, alumina e titânio	$(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})_2\text{TiO}_4$
Amarelo de níquel, antimónio e titânio	$(\text{Ti}, \text{Ni}, \text{Sb})\text{O}_2$
Amarelo de níquel, nióbio e titânio	$(\text{Ti}, \text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_2$
Amarelo de níquel, tungsténio e titânio	$(\text{Ti}, \text{Ni}, \text{W})\text{O}_2$
Amarelo de crómio, antimónio e titânio	$(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$
Amarelo de crómio, nióbio e titânio	$(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{O}_2$
Amarelo de crómio, tungsténio e titânio	$(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{W})\text{O}_2$
Amarelo de manganésio, antimónio e titânio	$(\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Sb})\text{O}_2$
Amarelo de vanádio, antimónio e titânio	$(\text{Ti}, \text{V}, \text{Sb})\text{O}_2$
Amarelo de antimónio e titânio	$(\text{Ti}, \text{Sb})\text{O}_2$

Os pigmentos utilizados para colorir podem ser incluídos num processo de fabrico de frita ou por adição a um lote de vidro cru. Óxidos de elementos como o ferro, cobre e cobalto estão entre aqueles que podem ser utilizados para produzir estes efeitos de cor. Os resultados obtidos por esta técnica tendem, contudo, a ser variáveis e difíceis de controlar em processos industriais, como no da porcelana, devido às temperaturas elevadas utilizadas nos fornos, que tornam o vidro mais suscetível a diferentes resultados com pequenas variações das condições do forno [11].

1.3.6 Vidrados mate

Os vidrados mate apresentam uma aparência menos brilhante do que um vidrado normal (transparente). A falta de brilho deve-se à presença de cristais dispersos no vidrado. Devido à presença destes cristais os raios de luz ao incidirem sobre a sua superfície são dispersados em todas as direções, obtendo-se assim uma superfície mate como resultado dessa dispersão.

A utilização de materiais propícios a matizar, como o zinco ou o cálcio, na formulação do vidrado vai permitir que na cozedura, durante o arrefecimento, parte da massa fundida cristalize. A curva de arrefecimento deve ser bem delineada porque o que se deseja é a nucleação dos cristais. Estes não devem crescer em demasia porque o desejado é formar pequenos cristais em elevado número. Na eventualidade do arrefecimento ser demasiado lento, ocorrerá um crescimento não pretendido dos cristais. Se o arrefecimento for brusco, não haverá tempo para a formação de cristais e a superfície apresentará excesso de brilho. Em ambos os casos a superfície não apresenta o aspeto pretendido para um vidrado mate [10].

1.3.7 Métodos de aplicação do vidrado

O processo de aplicação de vidrado deve permitir uma aplicação contínua de vidrado sobre a peça e também deve ser económico, flexível e rápido.

A seleção da técnica de aplicação é uma das decisões mais importantes e os critérios fundamentais nesta seleção são [10]:

- Forma e tamanho da peça;
- Taxa de transferência de vidrado necessária;
- Custo de energia e mão-de-obra;
- Resistência mecânica da peça.

Em função dos critérios acima referidos, a Vista Alegre utiliza essencialmente duas técnicas de vidragem, mergulho e cortina.

Mergulho

O mergulho é uma técnica simples, eficiente e rápida que necessita de equipamentos de baixo custo. As peças são imersas num recipiente com a suspensão do vidrado. Como as peças depois de chocotadas apresentam uma porosidade adequada, a água da suspensão de vidrado entra pelos poros da peça, formando uma fina camada de vidrado seco à superfície. O sucesso desta técnica depende, contudo, da experiência do operador, no caso de ser mergulho manual. Existem também processos automatizados de aplicação de vidrado por mergulho. É ilustrado na Figura 8 o método de uma vidragem manual [10].



Figura 8 – Método de vidragem manual utilizado na Vista Alegre.

Cortina

Na Vista Alegre, as chávenas são vidradas automaticamente pelo método da cortina, como se pode observar na Figura 9. A louça é colocada sobre um tapete automático e transportada através do sistema de vidragem, onde será vidrada automaticamente de forma contínua sob uma cortina de suspensão de vidro; esta é mantida em agitação permanente num recipiente.

Como este sistema é principalmente utilizado para vidrar chávenas é necessário que, ao mesmo tempo que a peça passa sob a cortina, um jato de vidro seja projetado para o interior da chávena (para que assim seja vidrado o interior da mesma). Neste processo, o excesso de suspensão é recolhido e não há desperdício de vidro.



Figura 9 – Técnica da cortina para aplicação de vidrados em chávenas.

Vidragem automática

O sistema de vidragem automática é utilizado sobretudo para louça de geometria simples, como pratos ou pires, uma vez que estes sistemas, por norma, não são muito versáteis, estando apenas preparados para alguns modelos de louça e apenas para um tipo de vidragem, por mergulho. Na linha de vidragem automática só devem ser utilizados modelos que são produzidos em grande escala para que seja rentável a sua utilização, porque, ao

alterar o modelo, é necessário adaptar toda a linha a esse novo modelo, ou seja, é necessário parar a linha para fazer as alterações requeridas [13]. Na Figura 10 é apresentado um sistema de vidragem automática utilizado pela empresa Vista Alegre.

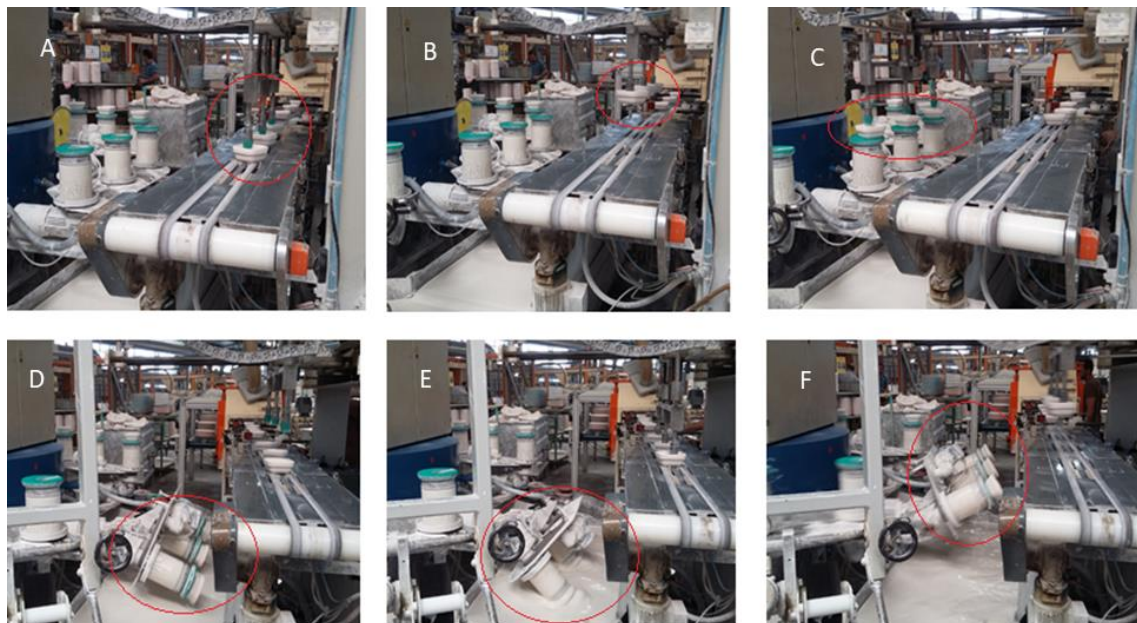


Figura 10 – Imagens ilustrativas do processo de vidragem automática da louça na empresa Vista Alegre, onde os círculos realçam o percurso feito pela louça.

1.3.8 Cozedura do vidrado

Após a aplicação do vidrado, ocorre a absorção da água pela louça formando um filme fino de vidrado à superfície, antes da operação de cozedura. A cozedura não deve apenas fundir o vidrado, mas também proporcionar a maturação do mesmo, ou seja, permitir a libertação de bolhas de gás aprisionado pelo vidrado, criar a interface entre o corpo cerâmico e o vidrado e queimar todos os orgânicos desnecessários ao processo de cozedura [11].

A cozedura é a operação mais importante da cerâmica, indispensável para dar ao material cerâmico as características que lhe são próprias, tais como resistência mecânica, textura, cor, entre outras. As temperaturas de cozedura de vidrados podem variar desde 900 °C, para vidrados com chumbo (atualmente proibido o seu uso), até 1450 °C, para vidrados de porcelana dura. O arrefecimento deve ser rápido o suficiente para que a desvitrificação seja limitada, permitindo a obtenção de uma superfície com alto brilho. No caso de se desejar uma superfície mate, o arrefecimento poderá ser mais lento, para que ocorra alguma cristalização [11].

1.4 Fornos

Como já referido, os fornos usados para a cozedura podem ser intermitentes ou contínuos (túnel), sendo na indústria de porcelana quase sempre utilizados fornos contínuos para produções em série [10].

1.4.1 Fornos intermitentes

Nos fornos intermitentes a carga está imóvel durante a cozedura e a temperatura do forno vai seguindo uma curva de cozedura desde o aquecimento até ao arrefecimento. Quando a temperatura for baixa o suficiente, os fornos são descarregados (desenforados), seguindo-se outro ciclo de cozedura.

As cozeduras nestes fornos podem ser efetuadas em atmosfera redutora, permitindo o branqueamento da pasta como em qualquer forno contínuo [14, 15].

Na Vista Alegre estes fornos são sobretudo utilizados para cozer os artigos produzidos pela secção de escultura.

Fornos de câmara

Os fornos de câmara têm uma base fixa, logo a carga deve ser feita diretamente no forno ou colocada por meio de um carregador, como se pode observar na Figura 11.

Sendo a cozedura efetuada em atmosfera redutora, há vantagem em utilizar gás, pois no caso de o forno ser elétrico seria necessário introduzir gás para criar a atmosfera redutora. O uso destes equipamentos tem algumas desvantagens, como um menor controlo sobre o ciclo de cozedura, sobretudo no arrefecimento do forno, que não segue a curva de arrefecimento. Uma outra desvantagem é o volume reduzido do forno, não permitindo cozer elevadas quantidades de louça [14, 15].



Figura 11 – Exemplo de um forno de câmara utilizado na Vista Alegre.

1.4.2 Fornos contínuos

Os fornos contínuos, como o nome indica, estão em funcionamento permanente. O ciclo de cozedura é realizado pela carga que se vai deslocando ao longo do forno, que assim vai progressivamente aumentando a temperatura até atingir o máximo e seguidamente entra na zona de arrefecimento. Estes fornos contínuos são, a longo prazo, mais económicos que os fornos intermitentes, pois nos intermitentes, aquando do arrefecimento, o calor do interior do forno é perdido por completo; nos fornos contínuos não há um desperdício de calor tão grande porque o forno está sempre ligado e é mantido às mesmas temperaturas, sendo normalmente aproveitados os gases quentes para o pré-aquecimento e secagem.

No forno contínuo, durante o seu funcionamento, o pretendido é que as temperaturas sejam mantidas iguais durante o seu funcionamento [7, 14, 15].

Existem diversos tipos de fornos contínuos como por exemplo fornos túneis, fornos de rolos, fornos de tapete, entre outros. Seguidamente apenas serão abordados os fornos túneis, por serem os utilizados pela empresa Vista Alegre.

Fornos túneis de vagonetas

O forno túnel é o mais utilizado para cozer porcelana, sendo usado normalmente gás como combustível (gás natural, butano, propano).

Nestes fornos, a louça é transportada em vagonetas ao longo do forno, sendo o andamento da louça estabelecido pela velocidade do comboio de vagonetas. A carga nas vagonetas é efetuada com o auxílio dos acessórios de enforna, como as placas de carboneto de silício visíveis na Figura 12, que permitem um melhor aproveitamento do espaço do forno e uma carga de enforna maior.



Figura 12 – Exemplos de placas de carboneto de silício utilizados nas vagonetas do forno contínuo da empresa.

O forno pode ser dividido em três zonas distintas: o pré-aquecimento, alto fogo/zona redutora e arrefecimento.

A zona de pré-aquecimento é a parte inicial do forno e é praticamente aquecida apenas pelos gases de combustão, que são reutilizados e conduzidos para a entrada do forno. Estes gases caminham em contracorrente ao sentido de avanço da carga.

No forno da Vista Alegre os gases provenientes da combustão são aproveitados para a zona de pré-aquecimento, a zona de arrefecimento e também para a estufa da secção de escultura.

Na zona de alto fogo a atmosfera é controlada; até aproximadamente 1050 °C é utilizada uma atmosfera normal (oxidante), mas no intervalo de temperaturas 1050 °C a 1350 °C a atmosfera presente é redutora, ou seja, com um excesso de monóxido de carbono na atmosfera (este excesso é resultante de uma queima incompleta do gás utilizado no forno).

Após este intervalo começa a terceira zona do forno, a do arrefecimento, que é realizado novamente em atmosfera normal. Esta zona engloba toda a área do forno desde o alto fogo até ao fim do forno, ou seja, toda a área do forno desde a temperatura máxima até à temperatura ambiente. O forno de túnel da Vista Alegre é apresentado na Figura 13 [1, 10, 14].



Figura 13 – Forno túnel de vagonetas utilizado para cozer a louça na Vista Alegre, entrada do forno (esquerda) e saída do forno (direita).

1.5 Cozedura

A cozedura é o processo que permite que a louça adquira as características finais desejadas, características essas que são resultantes das reações que ocorrem durante a maturação da pasta. Para se efetuar a cozedura em boas condições é necessário manter sob controlo algumas variáveis fundamentais do processo, como a temperatura, a atmosfera, o tempo e o combustível (gás).

Para se poder realizar uma cozedura é necessária a existência de uma curva de cozedura. A curva é estabelecida em função dos seguintes fatores:

- Composição da pasta;
- Densidade de carga no forno;
- Tipo de forno.

A cozedura da porcelana pode dividir-se em três fases: “baixo fogo”, “alto fogo” e arrefecimento.

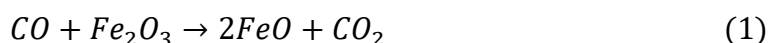
1.5.1 Baixo fogo

O baixo fogo é o intervalo que vai desde o início da cozedura até aproximadamente 1050 – 1100 °C e é realizado sob atmosfera normal (oxidante). Ao longo desta etapa ocorrem diversas alterações na pasta e vidrado, que vão condicionar o desenvolvimento da curva de cozedura. O primeiro ponto é que até 200 °C a subida de temperatura deve ser gradual, para permitir a eliminação da humidade absorvida durante a vidragem. No intervalo de 500 a 600 °C não convém que a taxa de aquecimento seja elevada devido à transformação do quartzo α em quartzo β a 573 °C, pois esta é acompanhada por uma dilatação que pode provocar fendas na louça, também neste intervalo de temperaturas ocorre a decomposição dos minerais argilosos, com consequente perda das águas de constituição, que

provoca a retração do produto cerâmico e pode também provocar fissuras ou outros defeitos na louça. Por último entre 900 e 1000 °C ocorre a decomposição dos carbonatos (exemplo: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$), dos sulfatos e sulfuretos [1, 14].

1.5.2 Alto fogo

Considera-se que a fase de alto fogo se inicia quando a temperatura do forno atinge 1050 – 1100 °C, com a alteração da atmosfera do forno para redutora, ou seja, não é fornecido ar suficiente e a combustão é incompleta, o que significa que existe excesso de monóxido de carbono (CO). O monóxido de carbono tem um papel importante nesta fase da cozedura, pois vai atuar sobre o óxido férrico (Fe_2O_3), que tem uma cor avermelhada, provocando a redução do mesmo a óxido ferroso (FeO), que tem uma cor azulada; no entanto, como este está muito diluído na pasta, ao olho humano aparenta ter uma cor branca. Para se obter uma pasta branca é indispensável que a cozedura, em alto fogo, se faça em atmosfera redutora para que a reação mencionada anteriormente possa ocorrer (equação 1).



A atmosfera redutora é mantida até aproximadamente 1300 °C e, a partir desse ponto, vai reduzindo progressivamente até à fase final do alto fogo (temperatura máxima da curva de cozedura). A fase final pode ser feita em atmosfera neutra, pois agora a atmosfera já não tem influência na brancura da pasta.

É no alto fogo que ocorrem as principais transformações na pasta tais como: as reações de fusão, reações entre os componentes da pasta e os gases da atmosfera do forno, redução do volume de poros, entre outras [1, 14].

1.5.3 Arrefecimento

A curva de arrefecimento é desenhada conforme a porcelana em questão e a sua composição, ou seja, teremos um arrefecimento mais lento ou mais rápido conforme as transformações que ocorram na louça. Além da porcelana também o tipo vidrado presente vai ser um fator condicionante da rapidez do arrefecimento. Até 900 °C, tanto na porcelana como no vidrado ocorre o processo de solidificação contínua da fase líquida, podendo resultar numa vitrificação ou cristalização consoante a taxa de arrefecimento. Assim, caso o desejado seja uma superfície mate, o arrefecimento deve ser lento permitindo a cristalização e, pelo contrário, se o pretendido for uma superfície brilhante, o arrefecimento deve ser rápido o suficiente para a superfície vitrificar. Após 900 °C, o arrefecimento até à temperatura ambiente é mais lento, a velocidade de arrefecimento pode ser constante até final se a presença de quartzo na louça não for significativa, mas se a presença de quartzo for

relevante deve-se ter especial atenção ao intervalo 600 – 500 °C, porque ocorre a transformação do quartzo- β em quartzo- α , a 573 °C, e se a descida de temperatura for demasiado brusca a louça pode fissurar [1, 14].

1.6 Outras vertentes do estágio

O estágio permitiu a integração e adaptação no funcionamento da unidade industrial da Vista Alegre, conhecendo as instalações e todo o processo produtivo, desde a receção da pasta passando pela conformação, da vidragem até ao controlo de qualidade da louça, permitindo assim, colocar em prática os conceitos teóricos lecionados ao longo do curso. O fluxograma apresentado na Figura 14 resume o processo de fabrico de porcelana utilizado pela Vista Alegre.

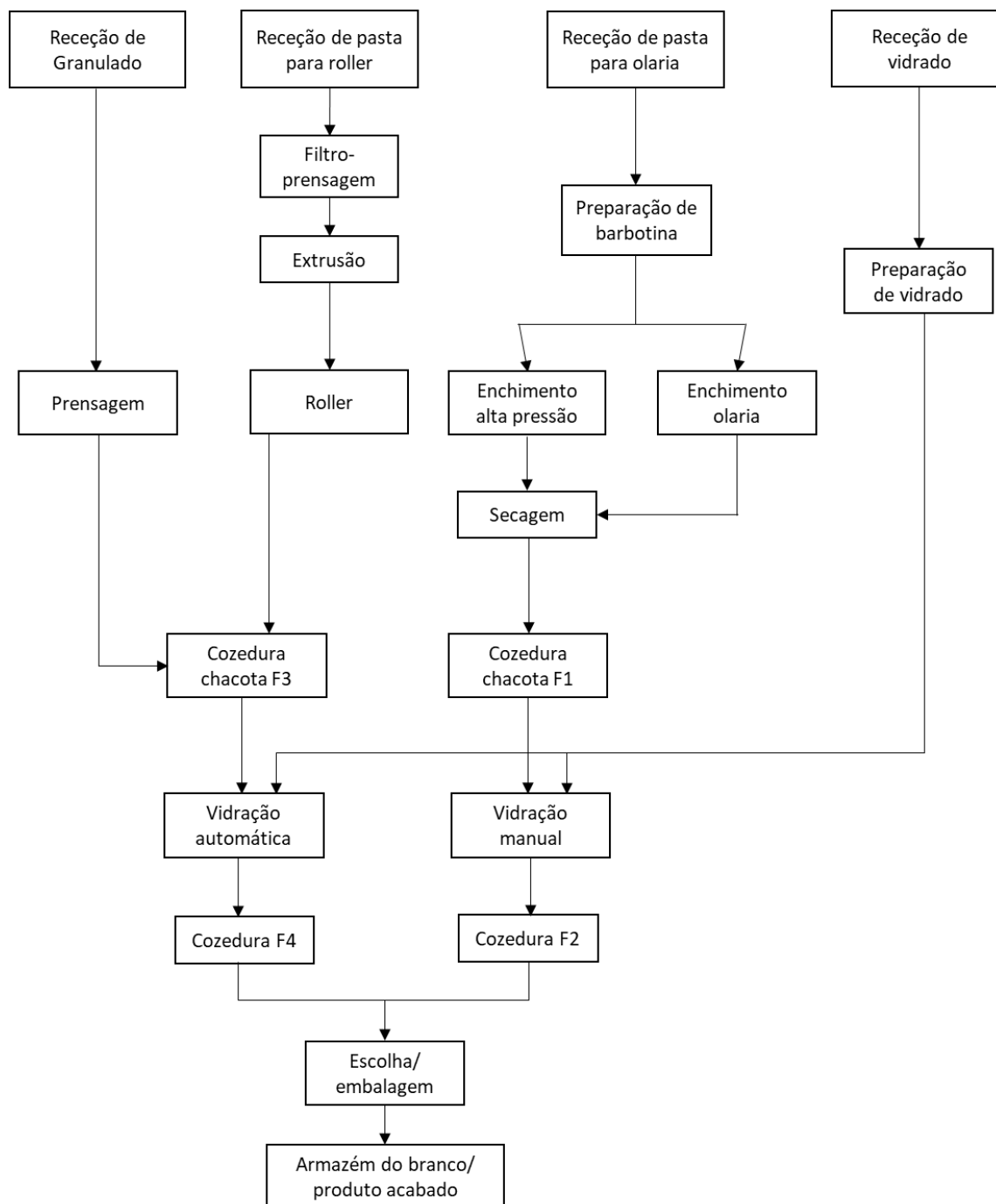


Figura 14 – Fluxograma do processo de fabrico de porcelana branca da Vista Alegre.

A realização do estágio permitiu trabalhar não só sobre o tema de estágio como também acompanhar e aprender sobre outras áreas da empresa, não diretamente ligadas ao tema de estágio. Uma dessas áreas é a da receção das matérias-primas e o controlo realizado às pastas e vidrados aquando da sua chegada. Sempre que uma carga ou lote de matéria-prima chega à empresa é retirada uma amostra para realizar testes laboratoriais de controlo de modo a verificar se estas estão conformes com os requisitos exigidos. Na pasta

é realizado o teste de resíduo ao peneiro de 63 μm e realizada uma cozedura ao resíduo para observar que tipo de contaminação está presente. São também realizados testes de densidade e viscosidade para controlar se estão dentro dos valores pretendidos. São, periodicamente, realizadas dilatométrias às pastas e realizada a determinação das distribuições granulométricas. Nos vidrados são também realizados testes laboratoriais de controlo de qualidade, como o teste de resíduo ao peneiro, sendo este resíduo posteriormente cozido. Para além disso, são também cozidas amostras de vidrado para se analisar as suas características após cozedura. São realizados ensaios de fusibilidade que permitem avaliar a viscosidade do vidrado novo em comparação com um vidrado padrão. É utilizado um suporte de porcelana, como o apresentado na Figura 15, onde é posto o vidrado seco nas cavidades. Depois, este suporte é colocado num refratário com uma inclinação pré-definida e cozido no forno da empresa. Durante a cozedura os vidrados fundem e escorrem pelo canal e no fim é feita a comparação entre o vidrado novo e o padrão. Este ensaio é realizado a todos os lotes de vidro encomendados. Só após a confirmação de que todos os parâmetros de controlo estão conformes é que as matérias-primas entram para os tanques de reserva da empresa.



Figura 15 – Suporte de porcelana utilizado para os ensaios de fusibilidade, contendo um vidrado padrão como referência e um vidrado novo testado.

Ao longo do estágio foi permitido acompanhar o processo de desenvolvimento de novos produtos. Começado com a aprovação do modelo para teste, passa-se para a criação de moldes (gesso ou silicone), seguindo-se a produção de um lote de peças de teste, sendo

depois feito ajuste dos moldes para corrigir os defeitos observados. Posteriormente é realizado um novo lote de peças de teste e, caso haja confirmação de que os moldes estão conformes, é dada a ordem para início da produção em série.

Foi também adquirido conhecimento sobre os testes laboratoriais realizados à louça no final do processo de produção. O controlo sobre a espessura do vidrado que é realizado, principalmente, quando a louça apresenta um elevado número de defeitos na superfície do vidrado tem o intuito de avaliar a espessura da camada de vidrado, assim como observar anomalias que possam justificar os defeitos observados no vidrado. Neste teste é utilizada uma lupa *Motic SMZ-171* e com auxílio do computador são captadas imagens da camada de vidrado. Posteriormente utiliza-se o programa *Motic Images Plus* para medir a espessura do vidrado. Testes de resistência à abrasão do vidrado são também realizados. Este teste é utilizado para determinar a resistência do vidrado ao desgaste por abrasão com carboneto de silício (SiC) granulado. O equipamento utilizado neste teste foi produzido internamente para este propósito, sendo apresentada uma imagem do mesmo na Figura 16.



Figura 16 – Fotografia do equipamento utilizado para a realização dos testes de resistência à abrasão.

Capítulo 2 – **Parte experimental**

O trabalho prático é um ponto que engloba a descrição de todos os ensaios práticos, análises e cozeduras realizadas ao longo do estágio. O trabalho prático realizado na empresa Vista Alegre foi complementado com trabalho realizado no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

Difração de raios X

Efetuar-se análises de difração de raios X ao pigmento preto (em cru e cozido), assim como aos vidrados utilizados pela empresa. Os pigmentos foram moídos num almofariz de ágata até apresentarem o tamanho de grão pretendido. As amostras foram analisadas num difratómetro *Rigaku Geigerflex* com radiação $K\alpha$ do Cu com um comprimento de onda de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. A análise foi realizada para um intervalo angular de varrimento entre 10° e 80° (2θ) com um passo de $0,02^\circ$ e um tempo de aquisição 96s. A identificação dos picos foi feita de acordo com a base de dados “*International Center for Diffraction Data*” (ICDD) e a semi-quantificação realizada pelo método de Rietveld. Os valores das fases cristalinas dos vidrados obtidos pelo método de Rietveld são aproximados devido à presença de fase amorfa.

Dilatometrias

Com o objetivo de compreender o comportamento da porcelana durante a cozedura, foram realizadas dilatometrias às composições de porcelana utilizadas pela empresa. Através destas pastas foram criados provetes, retangulares e circulares como os apresentados na Figura 17, com as dimensões requeridas pelo dilatómetro.

O equipamento utilizado foi o dilatómetro *Bahr DIL 801L*, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



Figura 17 – Exemplos dos provetes de pasta utilizados para as dilatometrias.

Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica do pigmento preto utilizado pela empresa, foi determinada por difração laser para partículas entre $0,04 \mu\text{m}$ e $2000 \mu\text{m}$, pelo método ótico de Fraunhofer utilizando um equipamento *Beckam Coulter LS 230*.

Quantidade de pigmento preto utilizado no vidrado

De modo a compreender a influência da quantidade de pigmento na cor do vidrado preto foram preparados vidrados com diferentes porções do mesmo, nomeadamente 3, 4, 5, 6 e 8 % em massa, em que 6 % é a quantidade por norma utilizada na empresa.

Controlo da viscosidade e densidade dos vidrados

Na empresa, sempre que é utilizado um vidrado (corado ou não) é necessário primeiro realizar testes de controlo de viscosidade e de densidade. Ao longo do estágio, sempre que se utilizaram vidrados foram efetuados estes testes de controlo. Para realizar tais testes é utilizado o viscosímetro Gallenkamp, como o da Figura 18 (c), para controlo e acerto da viscosidade do vidrado. Quando a viscosidade já está acertada é efetuado, somente, um procedimento de controlo indireto da mesma, procedimento esse realizado com o equipamento denominado de taça Ford visível na Figura 18 (b). A densidade é verificada através de um picnómetro em inox (Figura 18 (a)).

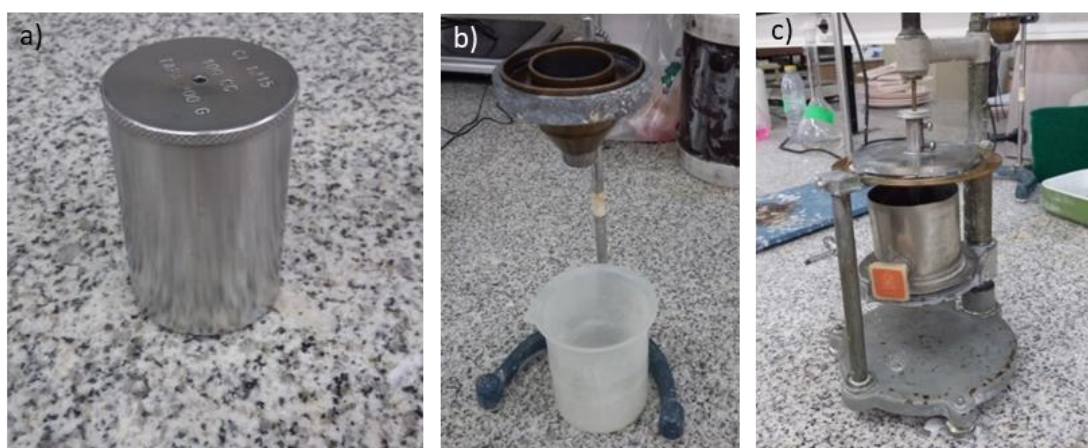


Figura 18 – Equipamentos utilizados para o controlo das propriedades dos vidrados: a) picnómetro de inox, b) taça Ford e c) viscosímetro Gallenkamp.

Estudo do desenvolvimento dos vidrados

Com o intuito de se estudar de que modo evolui a superfície do vidrado com a temperatura, foram realizadas diversas cozeduras em placas retangulares (Figura 19). Estas cozeduras foram realizadas na Universidade de Aveiro, numa *Mufra FL.1* da Friportus S.A.



Figura 19 – Placas de porcelana utilizadas para estudar o desenvolvimento do vidrado com a variação da temperatura.

Caracterização microscópica dos vidrados cozidos

Foram realizadas caracterizações microestruturais utilizando um microscópio eletrônico de varrimento *Hitachi S4100*. Foram também feitas análises químicas por EDS (*energy dispersive X-ray spectroscopy*) através dum detetor acoplado ao microscópio eletrônico de varrimento com feixe de elétrons 25KeV. A técnica EDS permitiu determinar os elementos químicos presentes nas amostras.

Medição de cor $L^*a^*b^*$

A olho nu é difícil distinguir leves mudanças de cor, para além disso o cérebro humano tem má memória para a cor e, por outro lado, é bastante difícil de a descrever verbalmente de modo preciso e claro, portanto é necessário medi-la e exprimi-la com números. O sistema de cor $L^*a^*b^*$, também conhecido como sistema de cor CIELab é atualmente um dos mais conhecidos sistemas de cor na indústria. Este sistema de cor é bastante utilizado pois correlaciona os valores de cor com a análise visual [13, 16].

A cor precisa de ser expressa de forma objetiva através de números, para evitar problemas de entendimento, porque duas pessoas a descrever o mesmo objeto utilizarão diferentes expressões e argumentos que poderão causar falhas de comunicação. A utilização de números é também para garantir que o produto final está de acordo com as suas especificações [13, 16].

Colorímetros medem a luz refletida dos objetos em cada comprimento de onda ou em faixas específicas. Depois quantifica os dados para determinar as coordenadas de cor do objeto no sistema de cor $L^*a^*b^*$ e apresenta a informação em valores numéricos, como se pode ver na Figura 20. A coordenada **L** é a luminosidade da cor e varia de 100 a 0 (zero), isto é, do branco ao preto. As coordenadas **a** e **b** representam a quantidade de cor no plano cromático segundo os eixos vermelho-verde e amarelo-azul, respetivamente. Tendo para

o vermelho e o amarelo um valor positivo, para o cinzento o valor 0 (zero) e para o verde e o azul um valor negativo [13, 16].

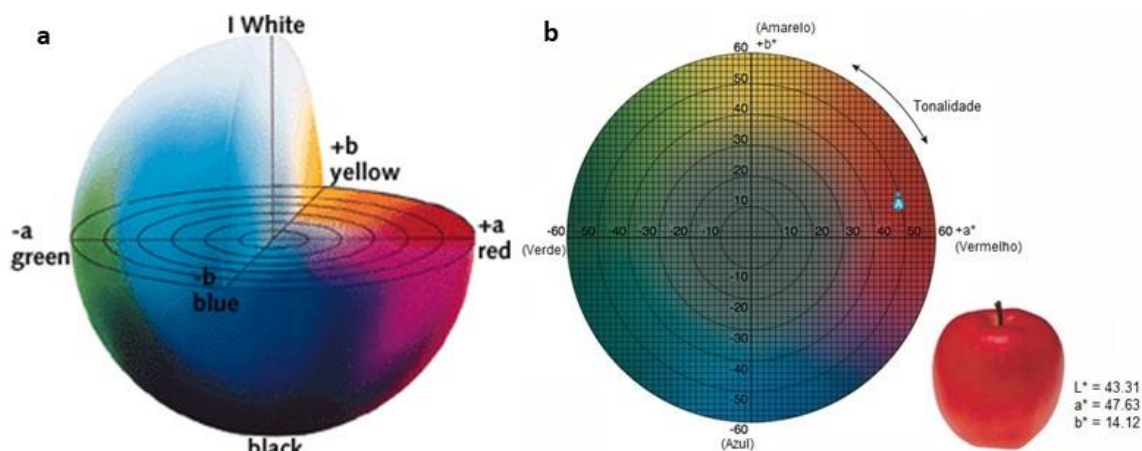


Figura 20 – Coordenadas cromáticas do sistema L*a*b*: a) esfera tridimensional das coordenadas cromáticas e b) identificação da cor de uma maçã no sistema L*a*b* [13, 16].

Pequenas diferenças na cor de dois objetos podem ser detetadas por um equipamento de medição de cor, mesmo quando duas cores parecem iguais ao olho humano. Estas diferenças de cor são definidas pela comparação entre os valores da amostra e do padrão. Para determinar a diferença de tonalidade total (ΔE) é utilizada a seguinte fórmula: $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$. As tolerâncias de cor (avaliação em relação ao standard) utilizadas pelo departamento de cerâmica da BASF são para o valor de ΔE máximo de 1,0 [13, 16].

Com o objetivo de avaliar a cor dos vidrados em estudo foi utilizado o sistema L*a*b*. Este ensaio foi realizado em conformidade com as indicações da instrução de trabalho n.º 171 (IT 171) da empresa Vista Alegre, utilizando o equipamento *CR-300 Chroma Meter* da *Konica Minolta*.

Marcação metálica

A realização do teste de marcação metálica é bastante importante para a avaliação da qualidade do vidrado, sobretudo por razões comerciais. De modo a avaliar as superfícies dos vidrados cozidos, foram realizados testes de marcação metálica seguindo o regulamento da instrução de trabalho n.º 147 (IT 147) da empresa Vista Alegre. Para este teste foi utilizado um equipamento produzido internamente (Figura 21).

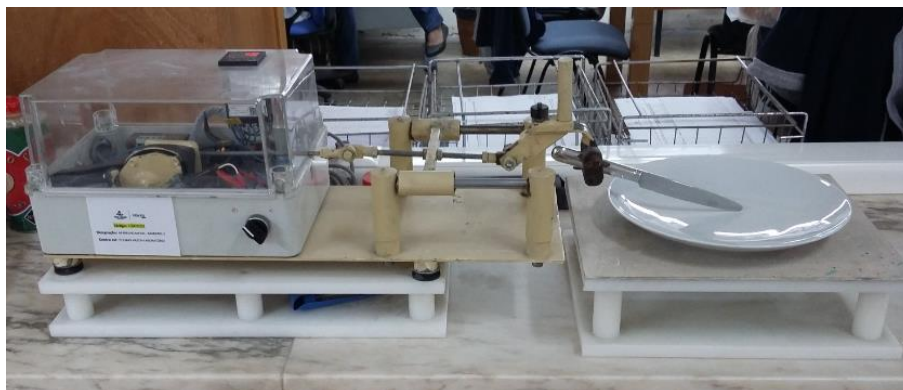


Figura 21 – Equipamento utilizado na Vista Alegre para os testes de marcação metálica.

Capítulo 3 – **Resultados e discussão**

Neste capítulo são apresentados os resultados do trabalho experimental desenvolvido na empresa e na universidade e a discussão dos mesmos.

O problema em estudo neste estágio, como referido anteriormente, é o vidro preto apresentar, por vezes, um aspeto metalizado ou acinzentado, sendo também comum aparecer um tom esverdeado no bordo das peças. Ao longo do estágio foi também apresentado um outro problema, no vidro branco mate, relacionado com o excesso de brilho que se verifica neste vidro. Para identificar a origem do problema no vidro preto foi efetuado um conjunto de análises e ensaios ao pigmento e ao vidro preto. Para o vidro mate foram realizadas algumas análises para identificar a causa do excesso de brilho no vidro. Foram, posteriormente, realizados vários ciclos de cozedura e foram feitas alterações nas respetivas curvas para avaliar os efeitos que estas modificações provocariam no desenvolvimento de ambos os vidros.

3.1 Identificação dos problemas

3.1.1 Caracterização do pigmento

Realizou-se uma análise granulométrica ao pigmento preto com o objetivo de determinar qual o tamanho médio das partículas para assim ficar-se com uma ideia da reatividade do composto, porque quanto menor for o tamanho médio de partículas, maior será a sua reatividade. A curva da distribuição granulométrica, está apresentada na Figura 22.

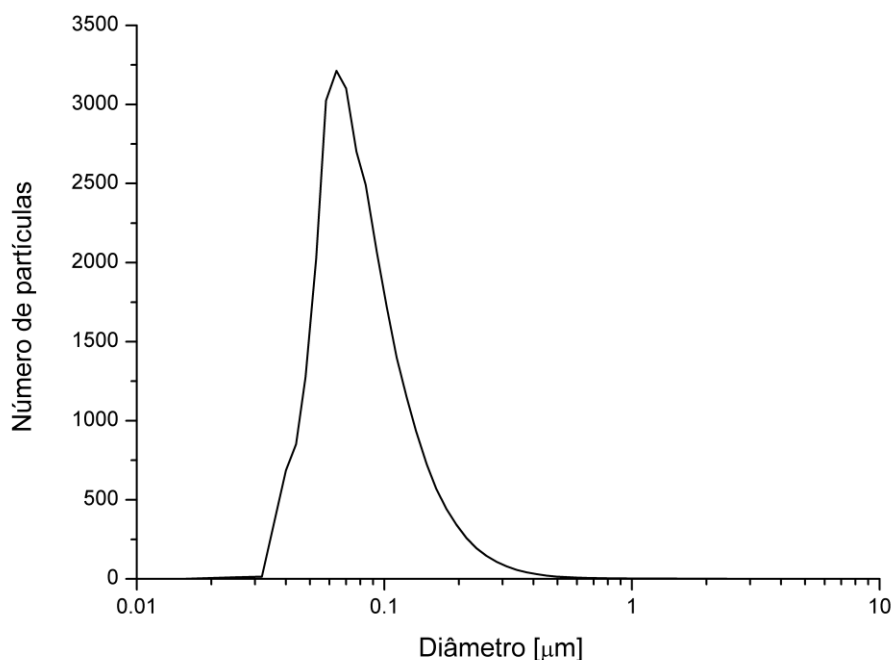


Figura 22 – Distribuição granulométrica do pigmento preto.

Na Figura 22 é observado que a maior parte das partículas do pigmento apresentam diâmetros muito pequenos, inferiores a $0,2\ \mu\text{m}$. A moda desta distribuição de tamanho de partículas é aproximadamente $0,065\ \mu\text{m}$ (65 nm). Tendo em conta que a reatividade de um composto é maior quanto menor o tamanho médio de partícula, a distribuição granulométrica apresentada acima é um indicador de que o pigmento poderá reagir com o vidro devido ao seu reduzido tamanho de partículas.

As variações apresentadas no vidro preto podem, também, ser uma consequência de uma mudança do estado de oxidação do pigmento durante a cozedura. Assim, realizaram-se difrações raios X ao pigmento em cru e após tratamentos térmicos (este foi tratado num cadinho de porcelana em atmosfera redutora na Vista Alegre e em atmosfera normal num cadinho de alumina no laboratório da universidade), para se ficar a conhecer qual a influência da atmosfera no mesmo. Na Figura 23 estão apresentados os difratogramas do pigmento em cru e após tratamento térmico.

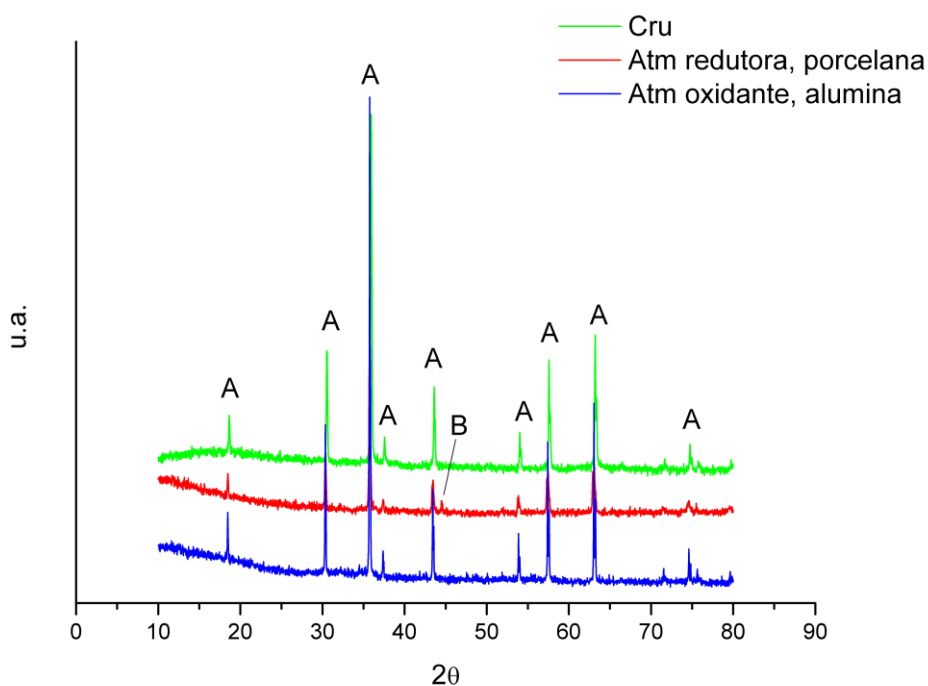
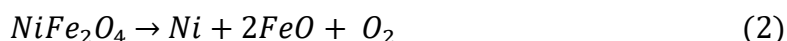


Figura 23 – Difratogramas pigmento preto em cru e após tratamento térmico em atmosfera oxidante num cadinho de alumina (na universidade) e em atmosfera redutora num cadinho de porcelana (na Vista Alegre). Os difratogramas mostram a presença de duas fases: NiFe_2O_4 , com a letra A, e Ni (metálico), com a letra B.

Observando a Figura 23 é possível perceber que os três difratogramas se assemelham, apresentando a mesma fase cristalina (NiFe_2O_4). O pigmento após ter sido tratado termi-

camente em atmosfera redutora num cadinho de porcelana, apresenta, além da fase anterior, uma segunda fase, fase (B), que corresponde a níquel metálico. Uma justificação para a presença do níquel na forma metálica (com o composto original) passa por admitir a dissociação, ainda que parcial, do composto em atmosfera redutora, possibilitando de seguida a reação do óxido de ferro reduzido com a sílica da fase vítrea da porcelana, conforme se apresenta na equação 2 e 3:



Em atmosfera normal, o equilíbrio entre o óxido de ferro e a sílica origina uma fase líquida a 1455 °C, e entre o óxido de ferro e a alumina, acima de 1600 °C, ambas superiores à temperatura dos ensaios. Porém, em atmosfera redutora, a fase líquida forma-se a aproximadamente 1178 °C e o composto formado, a faialite, funde a aproximadamente 1200 °C (inferior à temperatura dos ensaios) não sendo, por isso detetado na DRX [17].

De modo a esclarecer este assunto, decidiu-se fazer uma nova cozedura ao pigmento preto em atmosfera redutora, mas utilizando um cadinho de alumina. O difratograma presente na Figura 24 é o resultado obtido para o ao pigmento cozido em atmosfera redutora no cadinho de alumina. Neste difratograma observa-se a presença de uma única fase (NiFe_2O_4), que é a mesma observada no pigmento cru e no cozido em atmosfera normal. Como tal, é plausível concluir-se que a formação da segunda fase (níquel) é uma consequência da reação entre o pigmento preto e a fase vítrea da porcelana em atmosfera redutora.

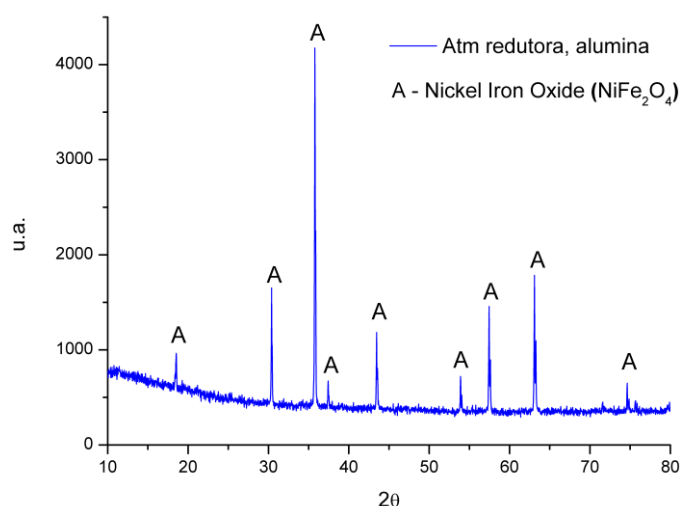


Figura 24 – Difratoograma do pigmento preto cozido na empresa, em atmosfera redutora e num cadinho de alumina.

Com o intuito de esclarecer se o pigmento preto é realmente um pigmento ou um corante, foi realizada uma difração de raios X ao vidro preto após cozido (Figura 25). O difratograma mostra que o vidro contém picos de uma fase cristalina (além da fase amorfa). Este resultado indica que se está perante um pigmento e não um corante. Na identificação dos picos do difratograma a fase cristalina foi identificada como sendo NiFe_2O_4 . Ao analisar as fichas ICDD para identificar os picos observou-se que os picos característicos das fases FeNi_2O_4 e NiFe_2O_4 são praticamente iguais, com os valores de 2θ muito pouco desfasados, não permitindo identificar com clareza qual das fases está presente.

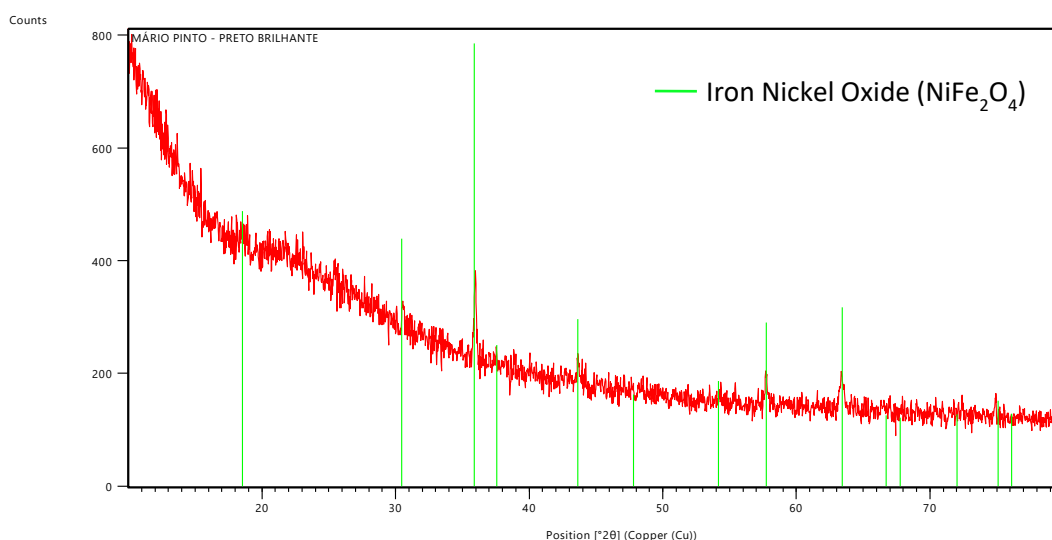


Figura 25 – Difratograma do vidro preto após este ser cozido. A fase cristalina presente, identificada como FeNi_2O_4 , tem picos muito próximos da fase NiFe_2O_4 , que também poderia ser a fase presente.

Na eventualidade da fase presente ser NiFe_2O_4 está-se perante um pigmento comum, isto é, estamos perante um composto que não sofre alterações na sua composição durante a cozedura (ver capítulo 1.3.5). No caso de a fase ser FeNi_2O_4 , isto significaria que ocorreu alguma reação entre o pigmento e o vidro, em quantidades suficientes para ser detetado na difração de raios X. Seja qual for o caso, chamar-se-á daqui em diante pigmento a este composto.

Tendo sido visto anteriormente (na análise da distribuição granulométrica) a possível reatividade do pigmento e através das cozeduras, em cadinhos de alumina e de porcelana, que este provavelmente reage com a fase vítrea da porcelana dissolvendo o ferro (Fe^{2+} e o Fe^{3+}) na matriz do vidro, aquela reação (equação 2 e 3) deverá realmente ocorrer alterando a cor do vidro, como adiante se verá.

3.1.2 Caracterização do vidrado preto brilhante

Realizou-se uma cozedura a amostras com várias quantidades de vidrado preto com o intuito de se perceber de que modo a quantidade de pigmento presente no vidrado influencia a cor final do produto. Nessa cozedura foram testadas amostras com quantidades de pigmento que variaram entre 3 e 8% em massa. Na Figura 26 é apresentada uma fotografia dessas amostras.

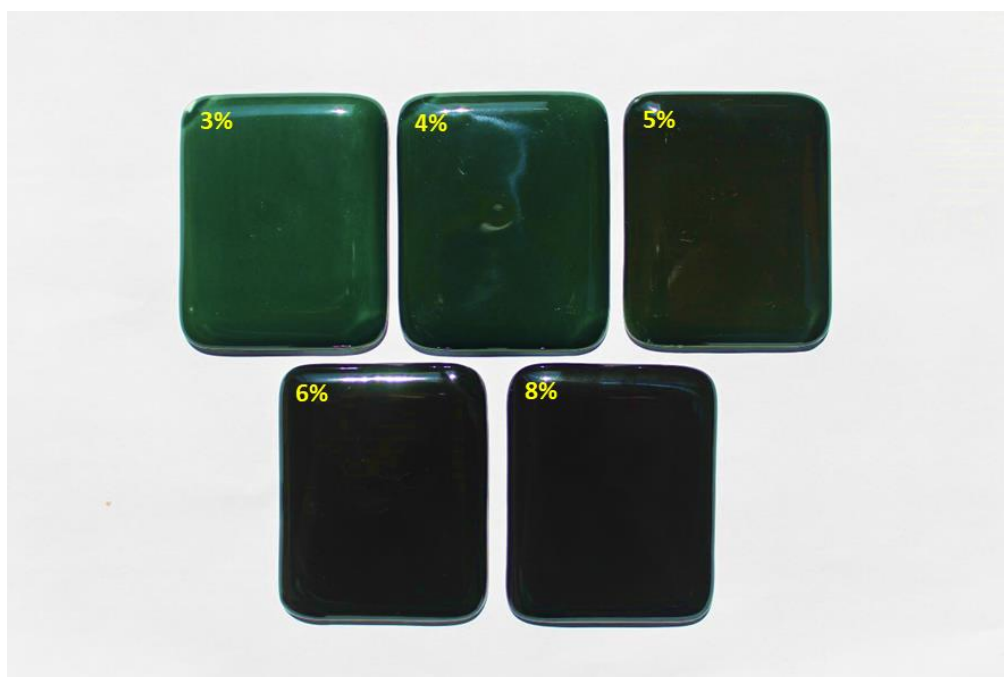


Figura 26 – Amostras de vidrados com diferentes quantidades de pigmento preto na sua composição, nomeadamente 3, 4, 5, 6 e 8% em peso. As cozeduras foram feitas na Vista Alegre.

Na Figura 26 pode ver-se que, com a redução da quantidade de pigmento no vidrado, a cor final é verde, cuja tonalidade aumenta com a quantidade de pigmento presente acabando por ficar preta. A utilização de 8% de pigmento no vidrado resultou numa cor semelhante à utilizada na empresa, mas ligeiramente mais escura.

Estes resultados permitiram observar um dos problemas apresentados pela empresa, mais especificamente o facto de peças com bordos finos (das chávenas) apresentarem uma cor esverdeada. Com este resultado, podemos admitir que isso se deve, sobretudo, à camada de vidrado ser muito fina nos bordos das peças ou, talvez, a baixas concentrações de pigmento no vidrado dos bordos. É, no entanto, importante colocar a hipótese de a cor ficar esverdeada devido à interação entre o vidrado e o pigmento (resultado da reatividade deste), que, como apresentado anteriormente (equação 2 e 3), pode provocar a dissolução do ferro no vidrado e a junção do Fe^{2+} (cor azul) com o Fe^{3+} (cor amarela), resultantes da

dissolução parcial do pigmento, origina a cor verde [13]. O aumento da quantidade de pigmento escurece a cor do vidro, provavelmente, devido à reação de dissolução do pigmento atingir o ponto de equilíbrio.

Com este resultado é plausível concluir que o aumento da quantidade de pigmento para 8% é benéfico para a cor final do vidro preto brilhante, no sentido em que este fica mais escuro.

3.1.3 Caracterização do vidro branco mate

Com o objetivo de identificar qual a composição dos cristais opacificantes presentes no vidro branco mate, foi analisada por EDS acoplado ao SEM uma amostra deste vidro cozido a 1300 °C no laboratório da universidade. Estas cozeduras serão debatidas mais à frente. A micrografia onde foi realizada a EDS é apresentada na Figura 27 com o intuito de discutir a forma dos cristais nela presentes.

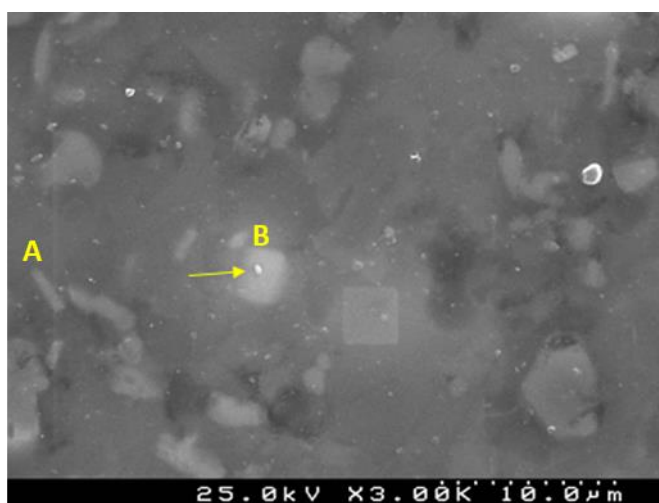


Figura 27 – Micrografia do vidro branco mate. A seta indica o ponto no cristal onde foi realizada a análise química (EDS). A – Cristal com forma agulhada, B – cristal com forma quadrada.

A micrografia permite observar que o vidro contém diversos cristais pequenos dispersos na matriz. É possível observar que os cristais apresentam formas diferentes, uns mais alongados (A, na Figura 27) e outros mais esféricos (B), sugerindo que os cristais são de fases diferentes. O resultado da análise química é o espectro apresentado na Figura 28.

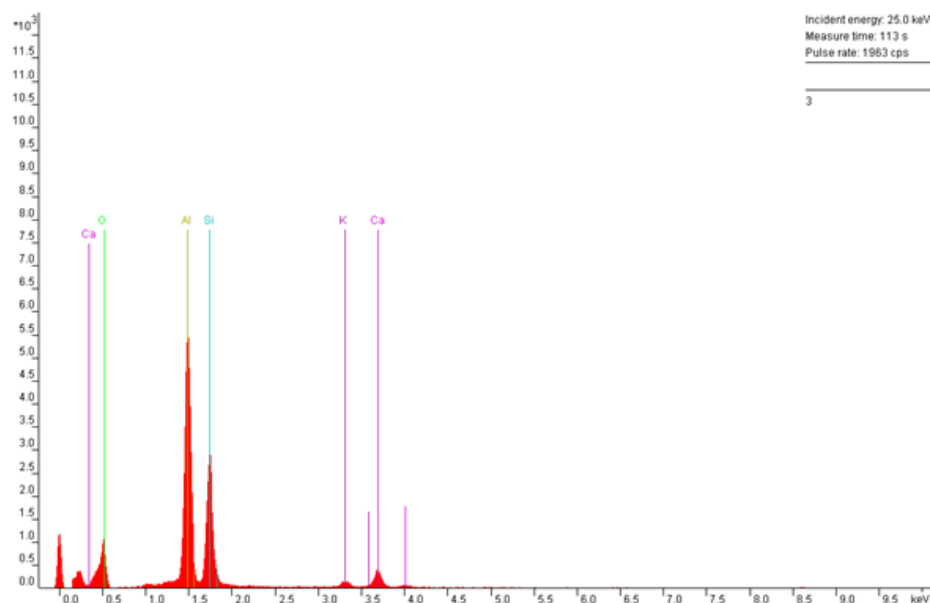


Figura 28 – Espectro resultante da análise química ao cristal opacificante presente na matriz do vidro mate.

O espectro permite observar que os elementos presentes em maior quantidade são o alumínio e o silício, mas foram também detetadas quantidades significativas de cálcio. A análise do espectro sugere que o alumínio seja o elemento responsável pelo aspeto mate no vidro. Esta hipótese é apoiada pela literatura, que coloca o alumínio como elemento opacificante [18].

A análise EDS é insuficiente para identificar qual o elemento que promove o aspeto mate no vidro branco. De forma a identificar as fases cristalinas constituintes do vidro branco mate foi realizada uma difração de raios X, estando os resultados obtidos apresentados no difratograma da Figura 29. Na Tabela 3 apresenta-se a análise semi-quantitativa das fases cristalinas presentes (realizada pelo método de Rietveld).

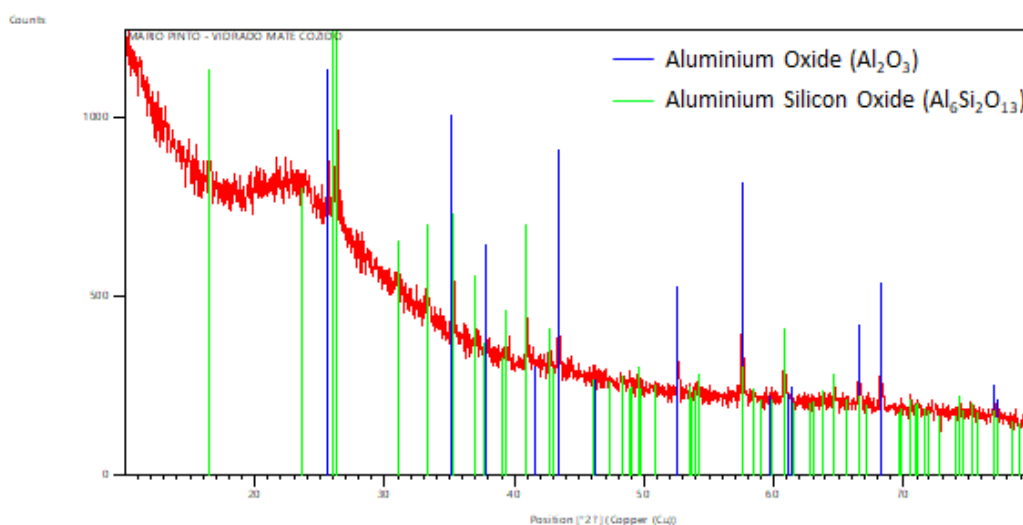


Figura 29 – Difratoograma do vidro branco mate cozido, onde estão presentes as fases cristalinas: alumina e mulite.

Tabela 3 – Valores das quantidades relativas das fases cristalinas presentes no vidro branco mate cozido, obtidas pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).

	Alumina (Al_2O_3) (% em massa)	Mulite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) (% em massa)
Vidrado branco mate	35	65

O difratograma do vidro branco mate é composto pela fase amorfa além de duas fases cristalinas, a alumina (Al_2O_3) e a mulite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Através dos resultados presentes no difratograma e da micrografia apresentada anteriormente é plausível assumir que a alumina e a mulite são as responsáveis pelo aspeto mate do vidro. A presença da mulite deve ser resultante da reação entre a sílica do vidro e alumina adicionada para opacificar o vidro. A quantificação das fases cristalinas permitiu observar que a mulite é a fase cristalina predominante no vidro (65%).

3.1.4 Caracterização do desenvolvimento dos vidrados

Com o objetivo de compreender como o vidro evolui com o aumento da temperatura, realizou-se, na universidade, um ensaio sobre o seu desenvolvimento, onde foram

realizadas diversas cozeduras em placas retangulares. Na Figura 30 apresentam-se as diferentes curvas para as cozeduras efetuadas, onde as temperaturas máximas foram de 1200, 1250, 1300 e 1350 °C.

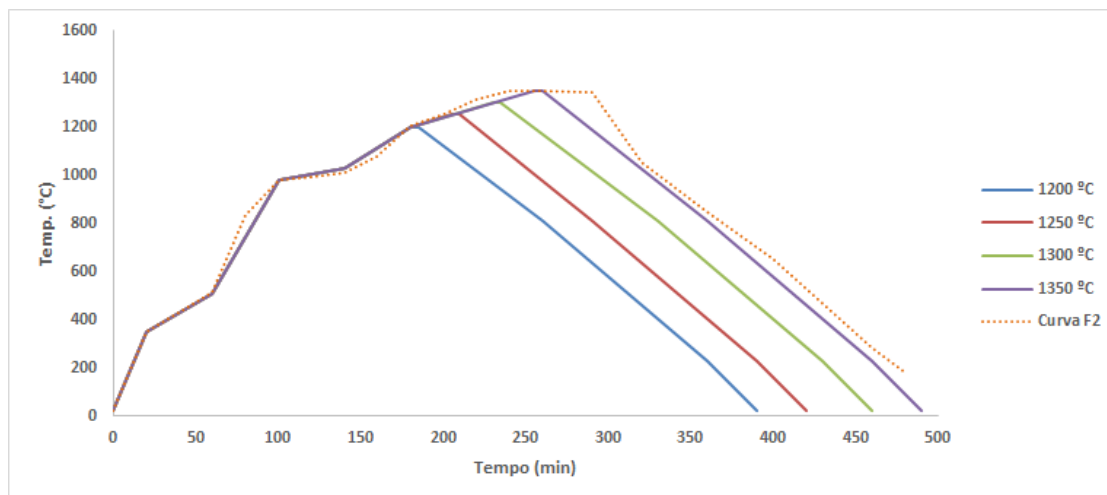


Figura 30 – Curvas de cozedura usadas no estudo do desenvolvimento do vidrado e cozidas no forno da universidade. Estas curvas foram baseadas na curva do forno contínuo da empresa (F2). Cada ciclo de cozedura é identificado pela temperatura máxima 1200, 1250, 1300 e 1350 °C.

Ao criar as curvas presentes na Figura 30, pretendeu-se seguir a curva de aquecimento utilizada pelo forno contínuo da empresa (F2). À temperatura escolhida para avaliar a evolução do vidrado, parou-se o aquecimento e fez-se um arrefecimento constante (aproximadamente 6 °C/min). Na Figura 31 são apresentados os resultados das diferentes cozeduras ensaiadas.

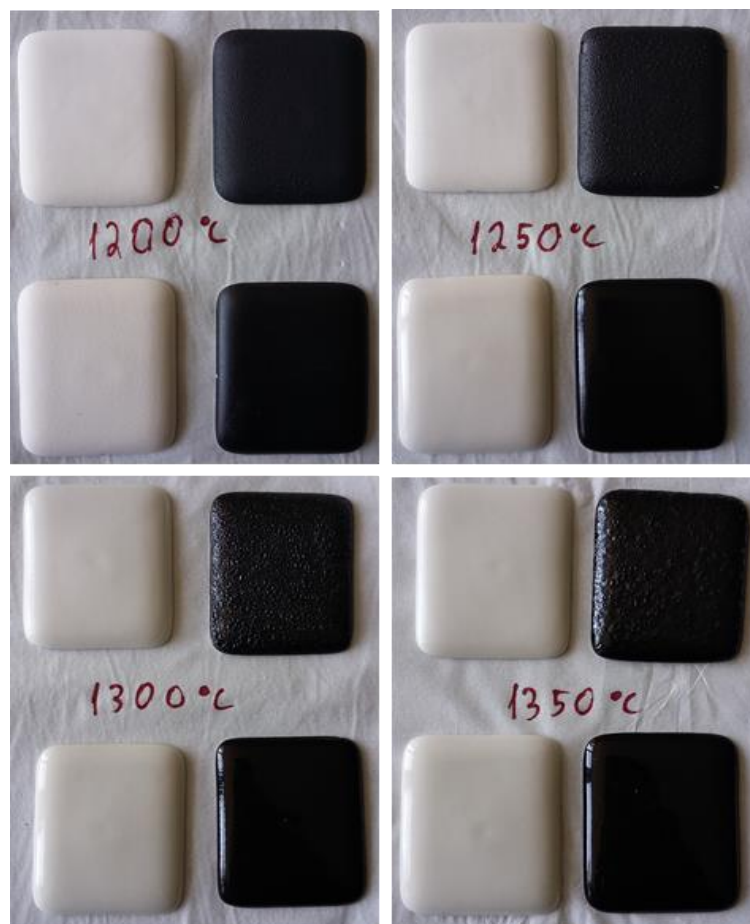


Figura 31 – Resultado das cozeduras realizadas para compreender o desenvolvimento dos vidrados com a temperatura. Em cada imagem, as peças com vidrados mate estão sempre por cima enquanto as com vidrados brilhantes ficam por baixo.

Ao observar a Figura 31 é perceptível a evolução dos vidrados com a temperatura de cozedura. O aumento da temperatura permitiu que os vidrados se desenvolvessem melhor, evoluindo desde um vidrado cru, como visível nos resultados da cozedura a 1200 °C, até um vidrado vitrificado, como os que resultaram da cozedura a 1350 °C. Neste trabalho será utilizado o termo “maturado” com o significado de que o vidrado desenvolveu todas as propriedades mecânicas e estéticas a ponto de permitir a sua comercialização.

Comparando as amostras de vidrado branco com as do vidrado preto, verifica-se que o vidrado preto tem um grau de desenvolvimento sempre menor que o do branco (para as temperaturas ensaiadas), ou seja, a presença do pigmento no vidrado retarda o desenvolvimento do vidrado preto.

Para melhor compreender a evolução dos vidrados apresentados na Figura 31, recorreu-se a caracterizações por microscopia eletrónica de varrimento, complementada por EDS. A Figura 32 apresenta as micrografias de baixa ampliação (x300) de todas as amostras cozidas dos vidrados preto e branco brilhante. Esta figura inclui ainda as micrografias das

amostras ensaiadas a 1200 °C com um patamar de 30 minutos, realizado com o objetivo de avaliar a influência do tempo no desenvolvimento do vidrado.

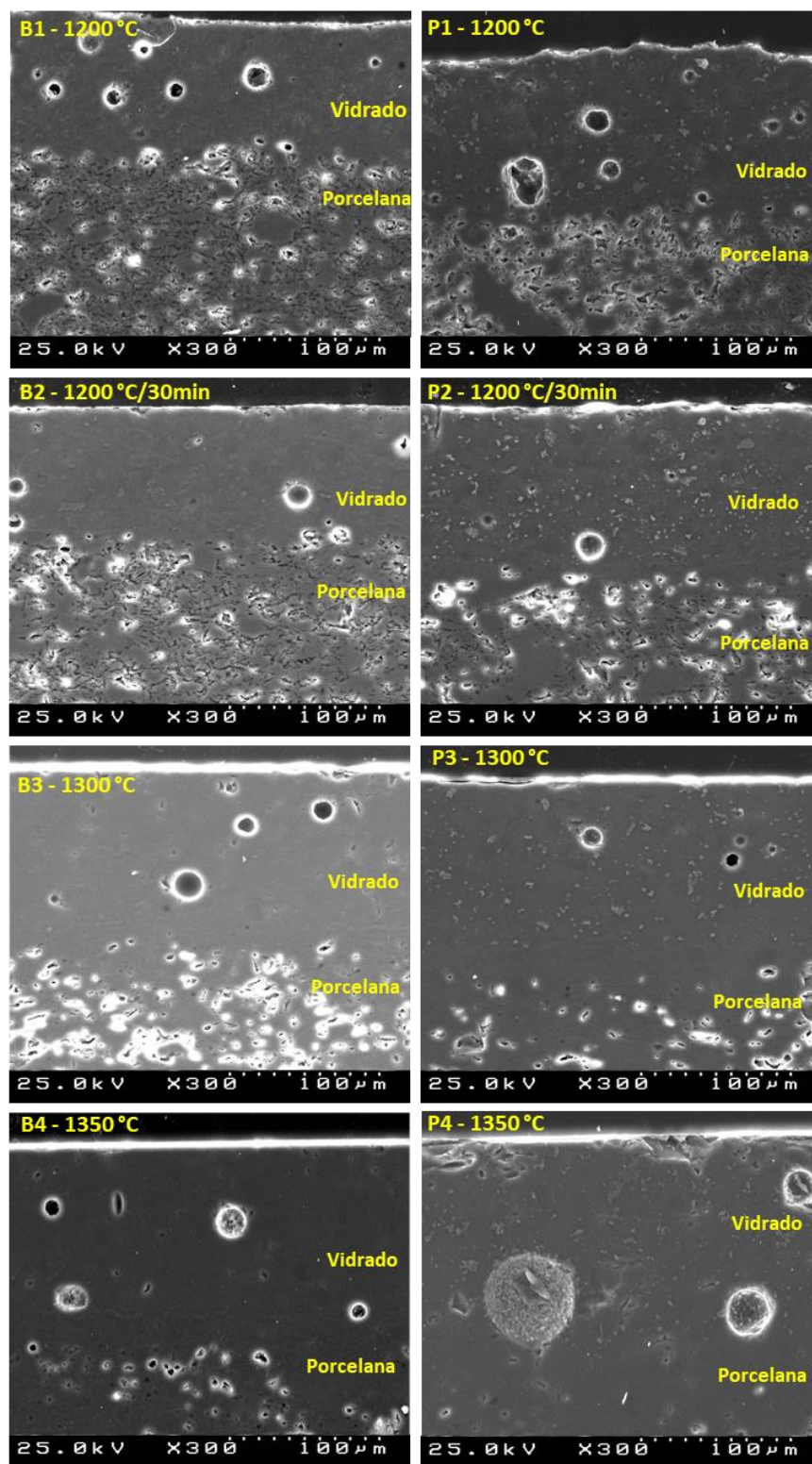


Figura 32 – Micrografias das amostras cozidas do vidrado branco brilhante à esquerda e do vidrado preto brilhante à direita: B1 e P1) cozidas a 1200 °C, B2 e P2) cozidas a 1200 °C com 30 min de patamar, B3 e P3) cozidas a 1300 °C, B4 e P4) cozidas a 1350 °C.

Analisando estas microestruturas é possível ver que o vidro preto só começa a formar-se (vitrificar) a partir de aproximadamente 1250 °C (amostra P3), estando bem desenvolvido somente a 1350 °C (P4). Comparando as micrografias P1 e P2 é possível ver que o aumento do tempo de patamar permite um maior desenvolvimento do vidro, sendo esta evolução perceptível principalmente através da redução de porosidade evidenciada no vidro (observa-se também uma diminuição da porosidade da pasta). As micrografias permitem visualizar os cristais do pigmento preto dispersos na matriz do vidro.

Através das micrografias do vidro branco brilhante é possível confirmar que o aumento do tempo de patamar vai permitir um maior desenvolvimento do vidro. O vidro da amostra cozida a 1200 °C (B1) ainda está numa fase inicial de desenvolvimento, enquanto que 30 min depois (B2) já é visível uma superfície vitrificada. A 1300 °C (B3) já se tem um vidro e a 1350 °C o vidro está maturado.

As micrografias de maior ampliação (x2000) das amostras cozidas a diferentes temperaturas encontram-se na Figura 33. Através destas micrografias é possível observar que a 1200 °C o vidro (C1) ainda está por desenvolver, apresentado um aspeto cru e não sendo notórios os cristais opacificantes. A 1300 °C o vidro (C2) já desenvolveu uma superfície vitrificada, sendo inclusive visível cristais alongados de mulite [19]. A 1350 °C (C3) o vidro está maturado, podendo-se ver os cristais opacificantes, que tornam a sua superfície mate.

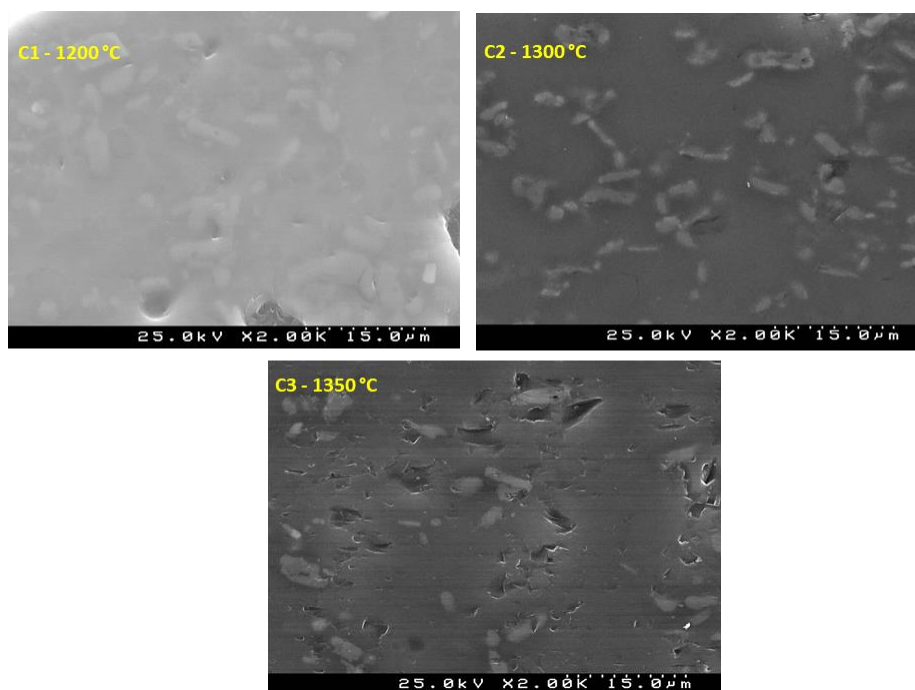


Figura 33 – Micrografias das amostras cozidas do vidro branco mate: C1) vidro cozido a 1200 °C; C2) vidro cozido a 1300 °C; e C3) vidro cozido a 1350 °C.

Através da análise de todas as micrografias apresentadas anteriormente, é plausível concluir-se que a presença do pigmento preto no vidrado retarda o seu desenvolvimento, provavelmente por o pigmento aumentar a viscosidade do vidrado e por este ser composto por elementos de transição com ponto de fusão alto. O pigmento preto parece dissolver-se parcialmente na matriz do vidrado, como anteriormente referido, podendo esta ser a justificação para as variações de cor neste vidrado e para a presença do tom esverdeado nos bordos das chávenas. Estas micrografias permitiram também concluir que o tempo de patamar influencia o desenvolvimento do vidrado e que os cristais no vidrado branco mate se desenvolvem acima de 1300 °C. Estas ilações serão importantes para mais à frente ajustar as curvas de cozedura dos fornos da fábrica.

3.2 Cozeduras ensaiadas

Para fazer qualquer alteração nas curvas de cozedura é necessário saber-se o comportamento dilatométrico das pastas. Como referido anteriormente, na empresa são utilizadas três composições diferentes de pasta de porcelana. Na Figura 34 estão apresentados os resultados das dilatometrias realizadas a estas pastas.

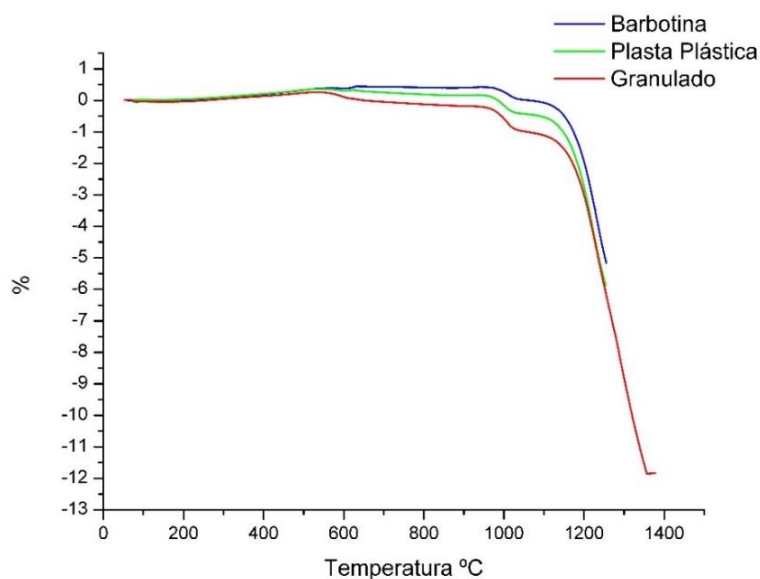


Figura 34 – Curvas resultantes das dilatometrias realizadas às pastas de porcelana com diferentes composições: barbotina (azul), pasta plástica (verde) e granulado (vermelho).

Comparando as três curvas pode verificar-se que o comportamento destas varia ligeiramente entre si a baixas temperaturas, confirmando-se assim as ligeiras variações das composições das pastas. Embora não sejam conhecidas as composições das pastas, pode observar-se que o comportamento destas a temperaturas mais elevadas (acima de ca. 1250

°C) é semelhante, ou seja, as pastas não irão influenciar o desenvolvimento do vidrado de modo diferente a partir destas temperaturas.

Baseando-se nestas curvas dilatométricas, pode fazer-se a proposta de novas curvas de cozedura para os vidrados, o objetivo inicial deste estágio, no forno contínuo da fábrica (F2). Como o risco de danificar a louça em produção, podendo causar perdas consideráveis, era grande, optou-se por realizar os testes no forno intermitente de cozedura de material decorado (F9). Nesta secção serão apresentadas e debatidas as três cozeduras realizadas neste forno.

3.2.1 Curvas padrão dos fornos da empresa

Foram realizadas cozeduras com as curvas padrão de cada forno para se poder observar o estado de desenvolvimento dos vidrados obtidos e assim criar as bases que possibilitassem fazer alterações às respetivas curvas. É de salientar que em todas as cozeduras foram utilizados os quatro vidrados (branco brilhante, preto brilhante, branco mate e preto mate). Na Figura 35 estão apresentadas as curvas padrão dos dois fornos.

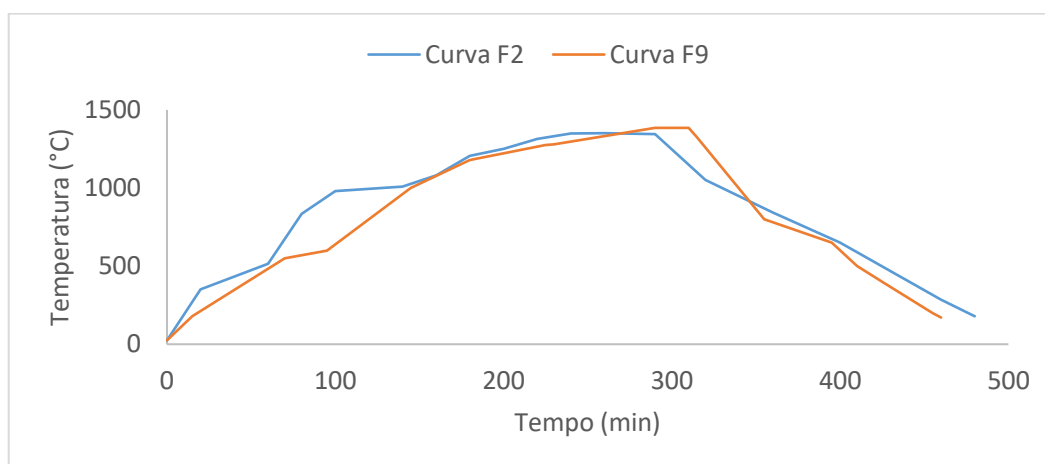


Figura 35 – Curvas representativas dos dois fornos da empresa onde: curva F2 é a curva padrão do forno contínuo e curva F9 é a curva padrão do forno intermitente.

Os resultados da curva padrão do forno contínuo (curva F2) estão apresentados na Figura 36. Constata-se que o vidrado branco brilhante ficou maturado, apresentando um excelente brilho e uma boa superfície, que o vidrado preto brilhante não se desenvolveu por completo, apresentando uma cor preta aceitável mas não boa, que o vidrado branco mate apresenta um ligeiro brilho e que o vidrado preto mate tem uma cor acinzentada e não ficou mate. Tudo isto sugere que esta curva foi criada só para cozer vidrados brancos brilhantes. O preto mate, em fase de teste na fábrica, ficou aquém do pretendido provavelmente devido à presença simultânea de cristais do pigmento e de cristais opacificantes que retardam o seu desenvolvimento.



Figura 36 – Imagens da louça obtidas na cozedura padrão do forno F2: à esquerda estão os vidrados brilhantes e à direita os vidrados mate.

Os resultados das cozeduras no forno intermitente (F9) foram semelhantes aos anteriores. De modo a comparar os resultados das duas cozeduras, foram realizadas medições de cor $L^*a^*b^*$ (Tabela 4) e de modo a avaliar as características do vidrado foi realizado o teste de marcação metálica (Tabela 5). É de salientar que a empresa tem uma especificação da qualidade para avaliar a marcação metálica (EQ119), onde está definido que o vidrado deve resistir à passagem da faca doze vezes sem registar qualquer alteração visível.

Tabela 4 – Valores de $L^*a^*b^*$ realizada à louça resultante das cozeduras com as curvas padrão de cada forno (F2 e F9) e valores de peças padrão para comparações

Peça	Branco brilhante			Preto brilhante		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
Peça padrão	85,85	-1,20	0,44	23,32	0,48	0,48
Curva padrão do forno F2	85,73	-1,44	0,21	24,51	0,44	0,39
Diferença de tonalidade	$\Delta E=0,35$			$\Delta E=1,19$		
Curva padrão do forno F9	85,69	-1,51	0,07	25,19	-0,02	0,40
Diferença de tonalidade	$\Delta E=0,50$			$\Delta E=1,93$		

Tabela 5 – Valores do teste de marcação metálica realizado às peças resultantes das cozeduras com as curvas padrão nos dois fornos (F2 e F9), onde 6x, 12x e 18x é o número de passagens da faca.

cozedura	vidro	Marcação metálica			Risca		
		6x	12x	18x	6x	12x	18x
Peças padrão forno F2	preto brilhante	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
	preto mate	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
	branco brilhante	Não	Não	Não	Não	Não	Sim (leve)
	branco mate	Não	Não	Não	Não	Não	Não
Curva padrão forno F9	preto brilhante	-	-	-	-	-	-
	preto mate	-	-	-	-	-	-
	branco brilhante	Não	Não	Sim (leve)	Não	Não	Não
	branco mate	Não	Não	Não	Não	Não	Não

O teste de $L^*a^*b^*$ permite constatar que a curva padrão do forno intermitente (F9) é suficiente para que o vidro branco brilhante mantenha as suas características, pois as diferenças para os valores da peça padrão foram ligeiras ($\Delta E < 1$). O vidro preto brilhante ficou aquém do desejado, ligeiramente acinzentado, com valores de luminosidade ($L^* = 25,19$) um pouco superiores aos da peça do forno contínuo (F2) ($L^* = 24,51$) e ainda mais altos que os da peça padrão ($L^* = 23,32$). Estas diferenças são suficientes para serem perceptíveis ao olho humano (em ambos os vidrados pretos $\Delta E > 1$). Nos três casos, os valores das coordenadas cromáticas (a^* e b^*) ficaram próximos de zero, ou seja, na zona dos cinzentos [16].

No teste de marcação metálica não é possível fazer comparações entre os vidrados pretos devido à carência de resultados. Pode apenas observar-se que os vidrados pretos cozidos no forno F2 ficaram riscados. O vidro branco brilhante cumpriu as exigências mínimas da especificação de qualidade, não sofrendo alterações ao fim de doze passagens da faca. No teste de marcação metálica o vidro branco mate apresentou resultados excelentes, não sendo visível qualquer risca ou marcação metálica, apesar de esteticamente só ter ficado perto do pretendido, podendo ainda melhorar-se este aspeto.

3.2.2 Cozedura com 8% de pigmento

Com base em todos os resultados das caracterizações feitas anteriormente ao pigmento e ao vidro preto brilhante, decidiu-se experimentar um vidro com 8% (em massa) de pigmento e cozer no forno intermitente (F9) juntamente com os outros vidrados

normais. Com esta quantidade o vidro preto ficou com uma cor acinzentada, apresentando um aspeto cru. Assim como este, o vidro preto mate (normal, 6% pigmento) não se desenvolveu o suficiente, apresentando também um aspeto acinzentado. Devido a estes resultados optou-se por submeter este vidro (e o preto mate) a uma segunda cozedura no forno contínuo (F2), com o objetivo de perceber se o tempo de cozedura destes vidrados tinha sido insuficiente. A Figura 37 apresenta as curvas utilizadas nestas duas cozeduras.

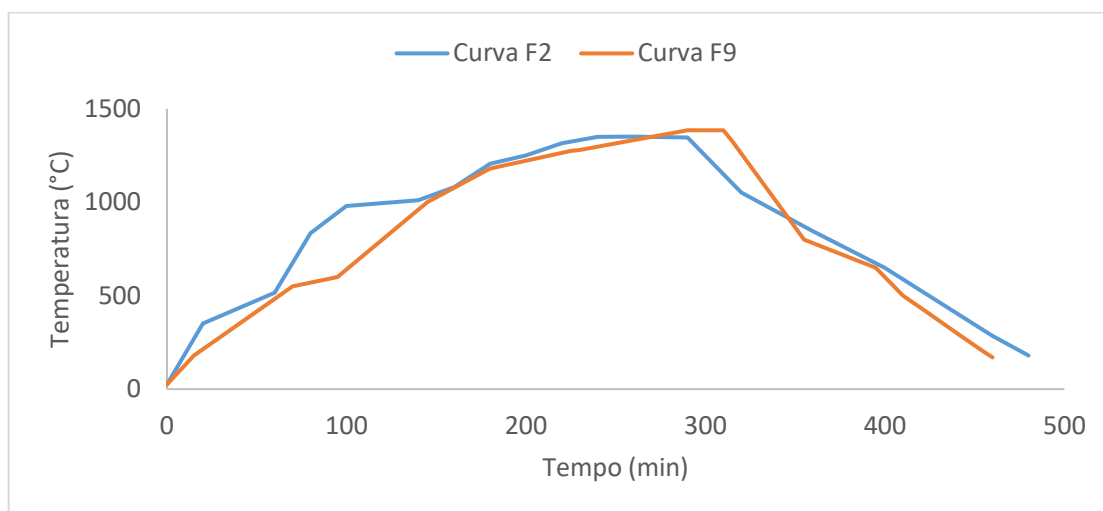


Figura 37 – Curvas de cozedura utilizadas para testar vidro com 8% de pigmento. A cozedura no forno intermitente foi feita com a 'Curva F9' e no forno contínuo com a 'Curva F2'.

Na Figura 38 encontra-se a louça cozida no forno F9 e recozida no forno F2 e, para comparação, também está apresentada a louça cozida apenas no forno F9.



Figura 38 – Resultados das cozeduras realizadas na empresa onde, em ambas as imagens, à esquerda estão as peças recozidas no forno F2 e à direita as peças apenas cozidas no forno F9. Na imagem da esquerda estão as chávenas com preto mate normal (6% pigmento) e na da direita os pires com preto brilhante (8% pigmento).

Com base nas imagens é possível constatar-se que a louça apenas cozida no forno intermitente não teve tempo suficiente de cozedura, não maturando os vidrados, sendo vi-

sível um tom acinzentado em ambos os vidrados pretos; no vidrado mate é ainda observado um ligeiro brilho. No vidrado com 8% de pigmento, o facto do vidrado não ter maturado pode ser justificado com a necessidade de mais tempo de cozedura a temperaturas altas para permitir o seu desenvolvimento, isto porque, como já visto anteriormente, uma maior quantidade de pigmento presente no vidrado retarda o seu desenvolvimento. No vidrado preto mate, onde a percentagem de pigmento é menor, a situação é semelhante, uma vez que além do desenvolvimento dos cristais do pigmento, é necessário também ocorrer a cristalização da fase que confere o aspeto mate.

Ao recozer as peças no forno F2 decidiu-se que seria útil cozer também peças brancas e pretas brilhantes e peças com 8% de pigmento preto para posteriormente fazer uma comparação das suas evoluções. No fim desta cozedura no forno contínuo (F2), foi realizada uma medição de cor $L^*a^*b^*$ às peças que se tinha interesse comparar. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores $L^*a^*b^*$ de: uma peça padrão; louça cozida apenas no forno F2; vidrado preto brilhante com 8% de pigmento cozido no forno F2 e vidrado preto brilhante com 8% de pigmento cozido no forno F9 e recozido no forno F2.

Peça	Branco brilhante			Preto brilhante		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
Peça padrão	85,85	-1,20	0,44	23,32	0,48	0,48
Peças de composição normal cozida no forno F2	85,58	-1,40	0,36	24,51	0,45	0,77
Diferença de tonalidade	$\Delta E=0,34$			$\Delta E=1,23$		
Peça com 8% pigmento e cozida no forno F2	-	-	-	26,02	0,70	0,21
Diferença de tonalidade				$\Delta E=2,7$		
Peça com 8% pigmento, recozida no forno F2				24,68	0,46	-0,04
Diferença de tonalidade				$\Delta E=1,45$		

Como já tinha sido discutido anteriormente, ao cozer a louça no forno contínuo os vidrados apresentam valores de $L^*a^*b^*$ próximos dos valores da peça padrão. Através da análise da Tabela 6 é possível constatar-se que o aumento da quantidade de pigmento presente no vidrado retarda o seu desenvolvimento e, por consequência, prejudica a cor, como visível no vidrado com 8% de pigmento cozido no forno F2 que apresentou valores

de luminosidade ($L^* = 26,02$) elevados quando comparados com os valores da peça padrão ($L^* = 23,32$). Esta diferença é visível a olho nu ($\Delta E=2,7$). O vidrado com 8% de pigmento, com duas cozeduras (forno F9 e forno F2), apresentou valores de L^* perto do aceitável (24,68), semelhantes ao do vidrado preto brilhante comum (6% de pigmento) e apenas cozido no forno F2 ($L^* = 24,51$), ainda assim aquém do pretendido com valores de $\Delta E>1$. Esta semelhança é então devida ao aumento do tempo de cozedura quando se adiciona 8% de pigmento. O vidrado branco brilhante apresentou valores de $L^*a^*b^*$ próximos dos da peça padrão ($\Delta E<1$). Isto corrobora a ideia de que a curva do forno F2 é ideal para cozer branco brilhante. Com estes resultados é plausível concluir-se que o aumento da quantidade de pigmento é benéfico para a cor, mas ao mesmo tempo é necessário aumentar o tempo de cozedura para permitir o desenvolvimento do vidrado.

3.2.3 Curva proposta para o vidrado preto brilhante

Com o intuito de eliminar o problema em estudo neste estágio relativo ao vidrado preto brilhante, foi proposta a curva apresentada na Figura 39 ('Curva vidrado preto'), onde foram utilizados vidrados com 8% de pigmento para compensar a dissolução parcial que este sofre no vidrado e foi aumentado o tempo de cozedura a temperaturas altas para permitir o desenvolvimento completo do vidrado.

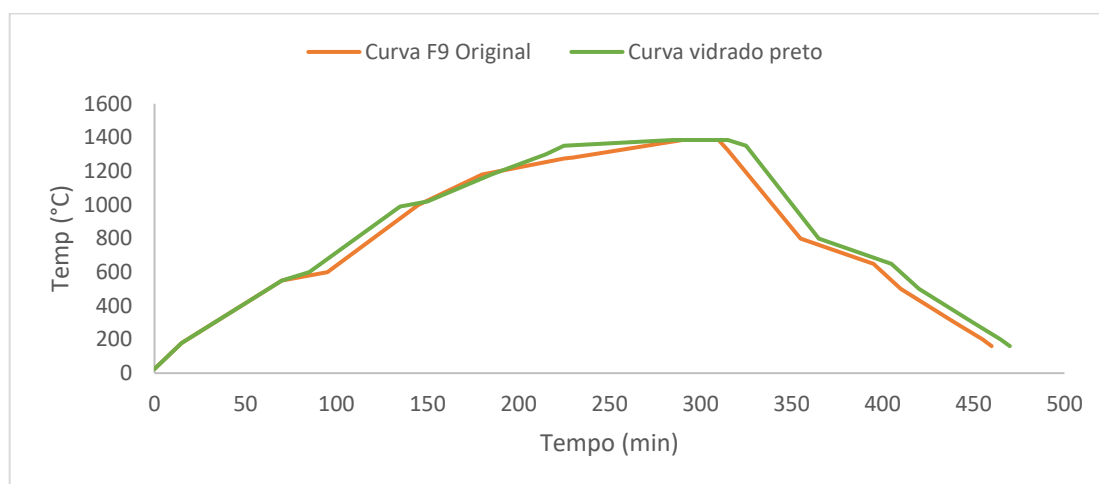


Figura 39 – Curva proposta para melhorar o vidrado preto brilhante e curva original do forno F9 para comparação.

A Tabela 7 mostra os valores de $L^*a^*b^*$ dos vidrados (branco e preto) resultantes da cozedura com a curva em discussão.

Tabela 7 – Valores de $L^*a^*b^*$ das peças da cozedura no forno intermitente (F9) com a curva para melhorar o aspeto do vidrado preto: as peças brancas e pretas brilhantes normais e uma peça com 8% de pigmento. São também apresentados os valores de peças padrão brancas e pretas para comparação.

Peça	Branco brilhante			Preto brilhante		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
Peça padrão	85,85	-1,20	0,44	23,32	0,48	0,48
Peça normal cozida na nova curva	84,98	-1,60	0,15	24,29	0,30	0,41
Diferença de tonalidade	$\Delta E=1,0$			$\Delta E=0,99$		
Peça com 8% de pigmento, cozida na nova curva	-	-	-	23,67	0,51	0,08
Diferença de tonalidade				$\Delta E=0,53$		

Com base nos valores apresentados na Tabela 7 pode afirmar-se que a alteração da curva de cozedura e o aumento da quantidade de pigmento foram benéficos, com vidrado a registar, pela primeira vez, valores de luminosidade inferiores a $L^* = 24$ e consequente diferença de tonalidade total inferior a 1 ($\Delta E=0,53$), ou seja, apresenta uma cor semelhante ao padrão [16]. Pode também constatar-se que esta alteração no ciclo de cozedura baixou um pouco o valor de luminosidade ($L^* = 84,95$) do vidrado branco brilhante comparativamente com o valor da peça padrão, registando um $\Delta E=1,0$. Esta diferença, no entanto, não é bem perceptível a olho nu. Posteriormente foi necessário testar os vidrados à marcação metálica. Como tal, na Tabela 8 estão expostos os resultados desse teste.

Tabela 8 – Resultados do teste de marcação metálica à louça cozida com a curva proposta para o vidrado preto brilhante. Os valores 6x, 12x e 18x representam o número de passagens da faca no prato.

cozedura	vidro	Marcação metálica			Risca		
		6x	12x	18x	6x	12x	18x
Peças padrão forno F2	preto brilhante	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
	preto mate	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
	branco brilhante	Não	Não	Não	Não	Não	Sim (leve)
	branco mate	Não	Não	Não	Não	Não	Não
Curva vidrado preto	preto brilhante	Não	Não	Não	Não	Não	Sim
	preto mate	Não	Não	Não	Não	Não	Sim
	branco brilhante	Não	Não	Sim	Não	Sim (leve)	Sim
	branco mate	Não	Não	Não	Não	Não	Não

A curva proposta para melhorar o aspeto do vidro preto brilhante permitiu obter bons resultados neste teste, pois não só melhorou o tom do vidro preto com 8% de pigmento (Tabela 7), como também permitiu que o vidro preto brilhante resistisse, pela primeira vez, a doze passagens da faca sem qualquer alteração visível. Apesar das variações no vidro branco brilhante não serem visíveis ao olho humano, este não só registou uma redução nos valores de luminosidade, como também deixou de resistir à passagem da faca, ficando riscado às doze passagens. O vidro branco mate manteve-se resistente à passagem da faca.

3.2.4 Curva de arrefecimento para o branco mate

Com base nos resultados apresentados anteriormente para o vidro branco mate, foi sugerida uma curva para o forno F9, na qual se alterou a zona de arrefecimento, diminuindo-se a taxa de arrefecimento inicial (para aproximadamente 4,20 °C/min), com o intuito de se promover a cristalização no vidro. A sugestão, testada no forno intermitente (F9), está apresentada na Figura 40. De referir que o arrefecimento do forno intermitente não é controlado a partir de aproximadamente 700 °C, não acompanhando a taxa de arrefecimento pretendida.

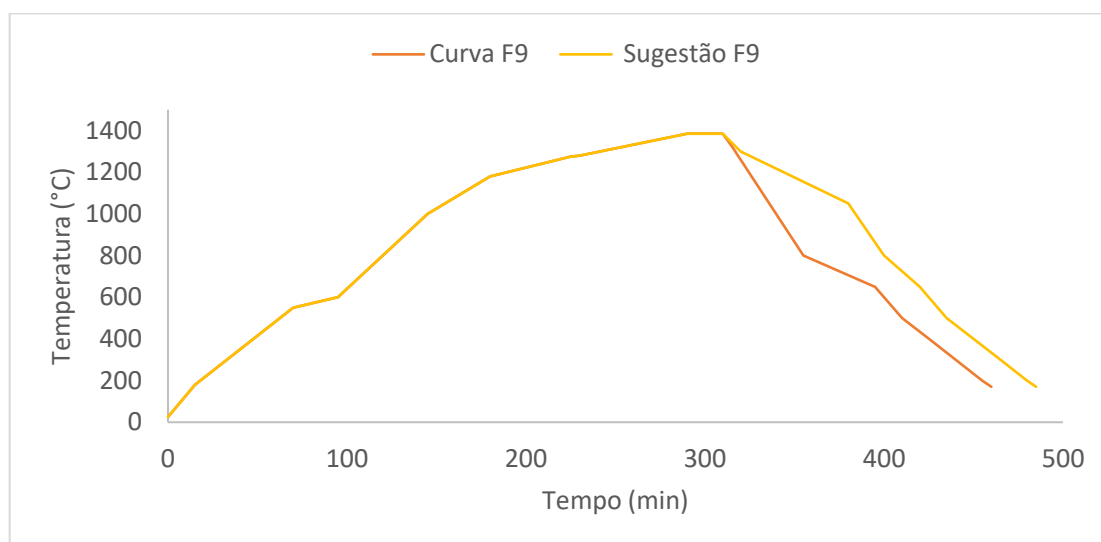


Figura 40 – Curva padrão do forno intermitente (Curva F9) e curva sugerida para melhorar os resultados do vidro branco mate.

Os resultados da cozedura estão ilustrados na Figura 41. Através da análise visual não são perceptíveis diferenças nos resultados comparativamente com os obtidos anteriormente com a curva padrão deste forno. O vidro mate continua mate, apesar de ainda apresentar um ligeiro brilho em algumas zonas, o vidro branco brilhante aparenta não

ter sofrido alterações. Aproveitou-se esta curva de cozedura para testar a evolução dos vidrados pretos. Ambos os vidrados pretos não apresentaram melhoras no aspeto.



Figura 41 – Resultados da cozedura no forno intermitente com a curva sugerida para o vidrado branco mate.

Com o objetivo de analisar o efeito desta curva na cor dos vidrados brilhantes foi realizada a medição de cor $L^*a^*b^*$ (Tabela 9). Nesta tabela encontram-se também os valores referentes ao vidrado preto brilhante.

Tabela 9 – Valores de $L^*a^*b^*$ da louça da cozedura no forno F9 com a curva sugerida para o vidrado branco mate em comparação com peças padrão.

Peça	Branco brilhante			Preto brilhante		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
Peça padrão	85,85	-1,20	0,44	23,32	0,48	0,48
Curva alterada no forno F9	84,61	-1,58	-0,40	25,15	-0,26	0,32
Diferença de tonalidade	$\Delta E=1,55$			$\Delta E=1,98$		

Os valores apresentados na Tabela 9 confirmam a análise visual feita aos resultados ilustrados na Figura 41. Esta cozedura não foi benéfica para o vidrado branco brilhante,

pois apesar de não ser evidente a olho nu, os valores das coordenadas cromáticas pioraram ($\Delta E > 1$), deslocando-se mais para a zona dos verdes azulados.

O vidrado preto brilhante, também utilizado nesta cozedura apenas para testar o efeito desta curva no seu desenvolvimento, não beneficiou da redução da taxa de arrefecimento, que pouco alterou as suas características. Os valores de $L^*a^*b^*$ deste vidrado ($L^* = 25,15$; $a^* = -0,26$ e $b^* = 0,32$) são muito semelhantes aos da louça cozida com a curva padrão do forno F9 ($L^* = 25,19$; $a^* = -0,02$ e $b^* = 0,40$). Isto confirma que a alteração da curva de arrefecimento não beneficia o vidrado preto brilhante ($\Delta E = 1,98$).

De modo a completar a análise aos vidrados cozidos no forno intermitente com a curva sugerida foi realizado o teste de marcação metálica a todos os vidrados desta cozedura e comparados com os resultados obtidos para a louça cozida no forno contínuo F2.

Tabela 10 – Valores do teste de marcação metálica realizado às peças resultantes da cozedura no forno F9 com a curva sugerida e para comparação os valores do mesmo teste às peças da cozedura no forno contínuo (F2) com a curva padrão, onde 6x, 12x e 18x é o número de passagem da faca.

cozedura	vidro	Marcação metálica			Risca		
		6x	12x	18x	6x	12x	18x
Peças padrão forno F2	preto brilhante	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
	preto mate	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
	branco brilhante	Não	Não	Não	Não	Não	Sim (leve)
	branco mate	Não	Não	Não	Não	Não	Não
Curva alterada forno F9	preto brilhante	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
	preto mate	Não	Não	Não	Não	Não	Não
	branco brilhante	Não	Não	Não	Não	Não	Sim (leve)
	branco mate	Não	Não	Não	Não	Não	Não

Os resultados obtidos com a realização do teste de marcação metálica permitiram observar que a alteração na curva de cozedura foi apenas benéfica para o vidrado preto mate. Comparando os resultados deste teste com os resultados das peças padrão do forno contínuo (F2), é possível observar que os vidrados preto brilhante, branco brilhante e branco mate não sofreram qualquer alteração deste parâmetro. O vidrado preto mate resistiu, porém, a todas as passagens da faca sem apresentar marcação metálica nem riscos.

3.2.5 Curva proposta para o virado branco mate

Antes de se efetuar a curva para o vidro branco mate, foi feito um ensaio na universidade com o intuito de se observar se a cristalização no vidro mate acontece apenas durante o arrefecimento ou se prolongar o tempo de patamar esta cristalização é melhorada. As curvas das cozeduras efetuadas na universidade foram baseadas na curva do forno contínuo da empresa (F2) (Figura 42).

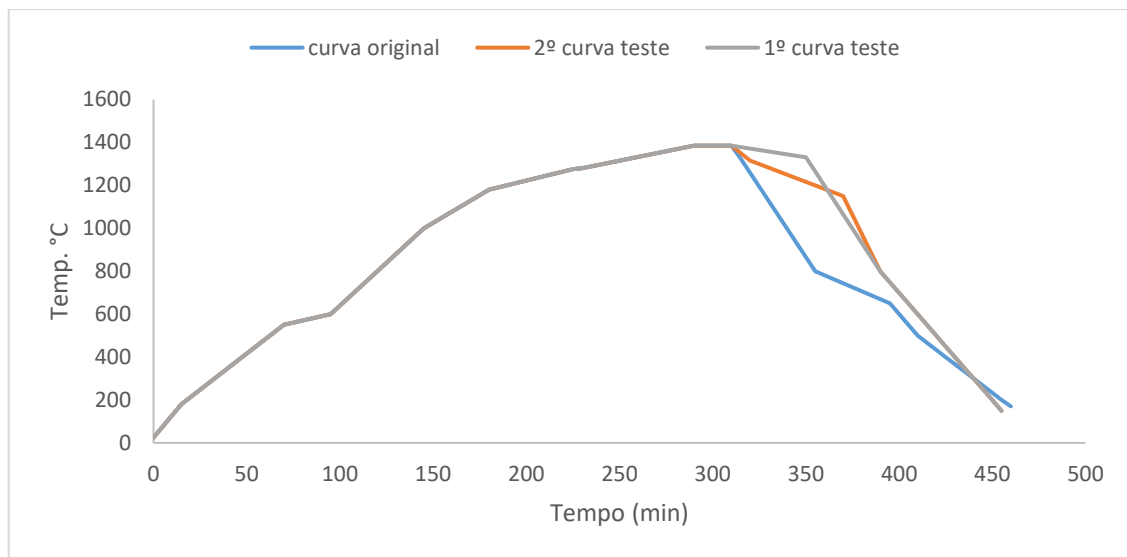


Figura 42 – Curvas das cozeduras realizadas no forno do laboratório para estudar qual a diferença final no vidro branco mate quando se prolonga o patamar e quando se faz um arrefecimento controlado

Os resultados deste ensaio permitiram concluir que em ambas as cozeduras os vidrados ficaram mate. Sendo assim, realizar um arrefecimento mais lento (reduziu-se a taxa de arrefecimento de 13 °C/min para aproximadamente 3,3 °C/min), a temperaturas elevadas, permite uma cristalização mais lenta e melhor do vidro tornando-o mate. Também é possível cristalizar o vidro prolongando o tempo de patamar. Este aumento do tempo de cozedura a temperaturas próximas do patamar parece ser suficiente para tornar o vidro mate e este facto pode explicar-se admitindo que a alumina, presente no vidro para o matizar, reagiu com a sílica dando origem à mulite, que acaba por ser a responsável pela opacificação e matização do vidro. Por esta razão fizeram-se difrações de raios X aos vidrados das duas cozeduras para verificar que fases cristalinas estão presentes nos vidrados e para determinar quais as quantidades relativas dessas fases. O resultado das difrações aos vidrados indica que em ambos os vidrados existem cristais de alumina e mulite. Deste modo realizou-se uma análise semi-quantitativa destas fases cristalinas (realizada pelo método de Rietveld) e está apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Quantidades relativas das fases cristalinas presentes nos vidrados brancos mate, cozidos no laboratório, prolongando o patamar na temperatura máxima ('1ª curva teste') e reduzindo a taxa de arrefecimento ('2ª curva teste'), obtidas pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).

Cozedura	Alumina (Al₂O₃) (% em massa)	Mulite (Al₆Si₂O₁₃) (% em massa)
Prolongamento do patamar de cozedura	40	60
Redução da taxa de arrefecimento	50	50

Através da análise da Tabela 11 pode constatar-se que o prolongamento do patamar de cozedura (1ª curva teste) é propício à formação de mulite (60%), comparativamente à redução da taxa de arrefecimento (2ª curva teste) em que a quantidade de mulite e alumina é aproximadamente igual (50%). Com estes resultados é plausível assumir que prolongar o tempo de patamar favorece a formação de cristais de mulite no vidro branco mate. Com os resultados do ensaio realizado na universidade sugeriu-se a curva que está ilustrada na Figura 43, para testar o vidro branco mate. Nesta curva foi realizado um patamar mais longo na temperatura máxima para permitir a cristalização do vidro.

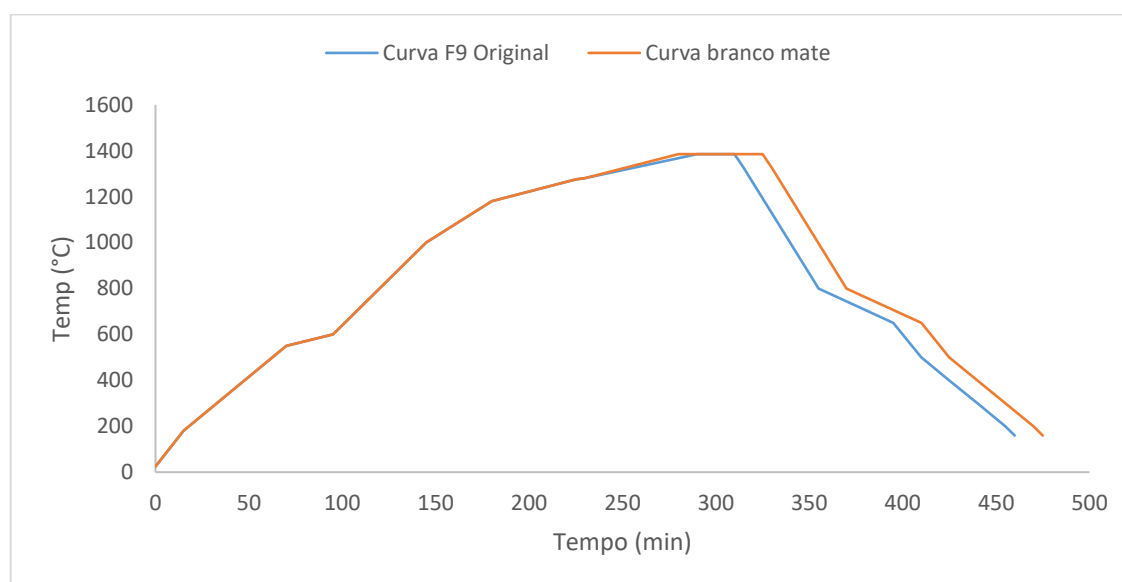


Figura 43 – Curva de cozedura proposta para melhorar o vidro branco mate no forno intermitente (F9).

Na Figura 44, está apresentada uma imagem da louça cozida seguindo a “curva branco mate”. Os resultados dos testes realizados à louça desta cozedura serão mostrados posteriormente. Através da imagem observa-se que esta cozedura melhorou o aspeto do vidro

branco mate. Ao comparar este vidrado mate com os obtidos anteriormente noutras cozeduras, consegue-se observar que houve uma redução do brilho no vidrado, como por exemplo nas asas. Esteticamente este vidrado mate foi o melhor obtido em todo o estágio. Aproveitou-se, novamente, esta cozedura para testar a evolução dos vidrados pretos. Os vidrados pretos brilhantes desenvolveram bem, ficando com uma cor próxima do desejado. O vidrado branco brilhante não aparenta ter sofrido alterações nas suas características.



Figura 44 – Louça cozida com a curva criada, para melhorar o branco mate.

Com o objetivo de analisar o efeito desta curva no aspeto (cor) dos vidrados foi feito o $L^*a^*b^*$ ao vidrado branco mate e também aos vidrados branco e preto brilhantes. Na Tabela 12 estão apresentados os valores dos vidrados brilhantes (branco e preto) e valores de peças padrão para se poder fazer comparações.

Tabela 12 – Valores de $L^*a^*b^*$ das peças cozidas no forno intermitente (F9) com a curva proposta para melhorar o vidrado branco mate. São também apresentados os valores de uma peça padrão branca e preta para comparação.

Peça	Branco brilhante			Preto brilhante			Branco mate		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
Peça padrão	85,85	-1,20	0,44	23,32	0,48	0,48	88,84	-0,65	0,36
Louça curva para branco mate	85,38	-1,73	-0,16	24,29	0,08	0,33	88,52	-0,74	0,23
Diferença de tonalidade	$\Delta E=0,93$			$\Delta E=1,06$			$\Delta E=0,35$		

Os valores da Tabela 12 permitem constatar que, como esperado, o vidrado branco mate não sofreu alterações relevantes nos valores de $L^*a^*b^*$ ($\Delta E > 1$). Os valores referentes

ao vidrado branco brilhante confirmam que a cor deste pouco variou com esta cozedura. Os valores da tabela permitem também concluir que esta cozedura é ligeiramente benéfica para o vidrado preto brilhante, pois os valores de $L^*a^*b^*$ deste vidrado ($L^* = 24,29$; $a^* = 0,08$ e $b^* = 0,33$) aproximam-se dos valores padrão (ΔE próximo de 1).

Como referido anteriormente, foi necessário testar os vidrados à marcação metálica para avaliar a viabilidade destes serem comercializados. Como tal, na Tabela 13 estão expostos os resultados do teste de marcação metálica à louça da cozedura em análise.

Tabela 13 – Resultados do teste de marcação metálica feito à louça da cozedura no forno intermitente com a curva proposta para melhorar o vidrado branco. Os valores 6x, 12x e 18x representam o número de passagens da faca no prato

cozedura	vidro	Marcação metálica			Risca		
		6x	12x	18x	6x	12x	18x
Peças padrão forno F2	preto brilhante	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
	preto mate	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
	branco brilhante	Não	Não	Não	Não	Não	Sim (leve)
	branco mate	Não	Não	Não	Não	Não	Não
Curva vidrado branco mate	preto brilhante	Não	Não	Não	Não	Sim (leve)	Sim
	preto mate	Não	Não	Não	Não	Não	Não
	branco brilhante	Não	Não	Não	Não	Não	Não
	branco mate	Não	Não	Não	Não	Não	Não

Observando os resultados presentes na Tabela 13, pode constatar-se que a curva de cozedura proposta foi também benéfica para este teste, já que manteve o vidrado resistente à passagem da faca. Com esta cozedura o vidrado preto brilhante não adquire a resistência suficiente, apresentando risco com a passagem da faca doze vezes. Os vidrados branco brilhante e preto mate beneficiaram, porém, com esta curva, não apresentando qualquer risca ou marcação metálica.

3.3 Minimização dos defeitos

Com base nos resultados dos estudos, análises e cozeduras realizados ao longo deste estágio, foi possível resolver os defeitos em estudo. Para resolver as alterações de tom no vidrado preto brilhante bem como o problema dos bordos esverdeados presentes no vidrado preto, é necessário atuar sobre dois aspetos em simultâneo: deve aumentar-se a

quantidade de pigmento no vidro (para 8%) de modo a cor deste se mantenha estável (preta) e não seja afetada pela dissolução parcial do pigmento; deve atuar-se também sobre a curva de cozedura.

Para reduzir a quantidade de brilho do vidro branco mate é necessário apenas alterar a curva de cozedura utilizada, aumentando-se o patamar de cozedura ou realizar uma taxa de arrefecimento lenta (aproximadamente 3°/min). A Figura 45 apresenta as curvas propostas para tentar resolver estes defeitos. É importante lembrar que estas propostas foram criadas para o forno intermitente da empresa (F9).

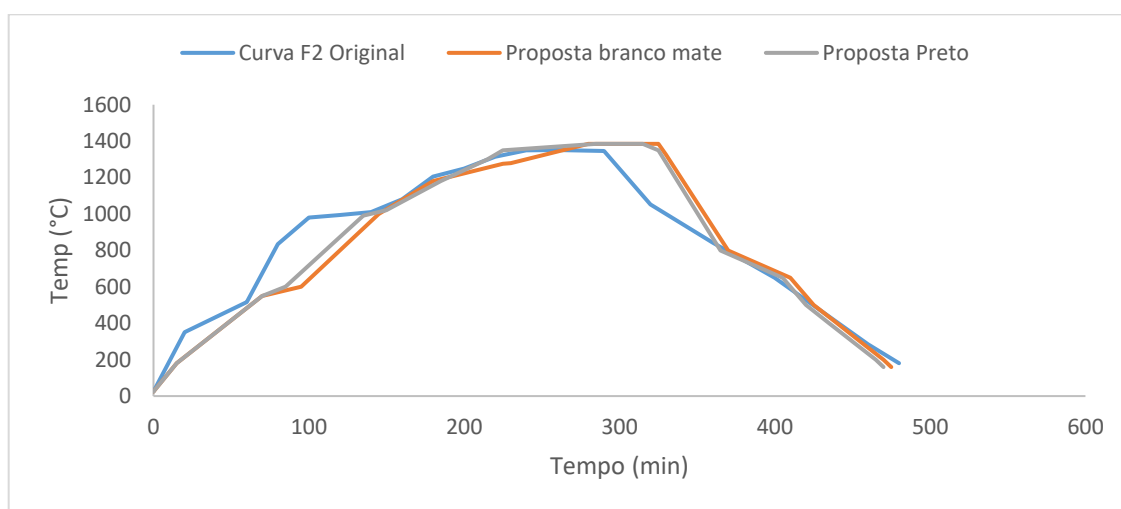


Figura 45 – Curvas propostas para melhoria ou resolução dos defeitos debatidos ao longo do estágio.

Se a empresa pretender manter 6% como a quantidade de pigmento a utilizar no vidro preto, e caso seja para continuar a cozer no forno contínuo, é aconselhável adaptar a curva para que este vidro esteja mais tempo a altas temperaturas, não esquecendo que poderá ser prejudicial para o vidro branco.

O ideal para estes vidros é que cada um tenha uma curva de cozedura adaptada às suas necessidades, pois não é possível ter apenas uma curva de cozedura que satisfaça as necessidades de todos os vidros. E hoje em dia não é assim tão complicado ter uma curva de cozedura para cada tipo de vidro dada a qualidade e versatilidade dos fornos industriais utilizados.

Capítulo 4 – **Conclusão**

O estágio curricular realizado na empresa Vista Alegre Atlantis S.A. provou ser uma experiência valiosa e enriquecedora a todos os níveis. Desde a aprendizagem do dia-a-dia de trabalho, onde a prioridade é a qualidade da produção, até ao contacto diário com as pessoas da empresa.

O trabalho de investigação surgiu devido ao aparecimento de defeitos na produção de vidrados, nomeadamente: um vidro preto brilhante que, por vezes, apresentava variações finais na cor preta, com um aspeto metálico e o aparecimento de bordos esverdeados nas partes finas das chávenas. Durante o estágio foi ainda apresentado um outro problema, o vidro branco mate apresentava excesso de brilho.

Através da caracterização do pigmento e do vidro preto foi possível constatar-se que:

- O pigmento preto reage com a fase líquida durante a cozedura. Nessa reação o ferro dissolve-se na matriz do vidro e o excesso de níquel é reduzido pela atmosfera redutora do forno. Por causa disso, o vidro adquire uma cor verde. O tamanho de partículas do pigmento e, consequentemente, a reatividade deste em princípio favorece a reação de decomposição;
- através dos ensaios de temperatura e tempo realizados nos vidrados e da respetiva análise microscópica, a presença de pigmento no vidro retarda o desenvolvimento do mesmo.

Para o vidro branco mate estudou-se o problema através da difração de raios X e da espectroscopia de dispersão de eletrões (EDS). Foi possível identificar a alumina como o componente opacificante do vidro mate. A opacificação deve-se à presença de alumina e de mulite (esta última resultado da reação da alumina com a sílica do vidro). Foram também conduzidos ensaios que permitiram concluir que um aumento do tempo de patamar na temperatura máxima seria suficiente para promover a nucleação de cristais, reduzindo, deste modo, o excesso de brilho apresentado como o defeito a ser corrigido neste vidro.

Foi necessário atuar nas curvas de cozedura para resolver ou minimizar os defeitos apresentados anteriormente. Foram propostas curvas para o vidro branco mate e para o preto brilhante, tendo-se observado que os ensaios realizados com estas curvas no forno intermitente permitiram obter os resultados pretendidos. O vidro branco mate reduziu o brilho ficando com uma superfície mate desejada e o vidro preto brilhante maturou apresentado uma excelente cor preta e sem bordos esverdeados visíveis.

Para finalizar, conclui-se que não é possível ter uma curva de cozedura única para todos os vidrados, pois cada vidro necessita de uma curva de cozedura adaptada às suas características.

Referências

- [1] P. Vilarinho, *Apontamentos da disciplina de Tecnologia Cerâmica*, Univ. Aveiro 2015.
- [2] T. A. Ring, *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*, vol. 1. California: Academic Press, 2015.
- [3] M. A. L. Soares, *Estudo do defeito de ligação da asa em louça de porcelana*, Universidade de Aveiro, 2015.
- [4] Y. Iqbal & W. E. Lee, *Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain*, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 189015, pp. 3121–3127, 2000.
- [5] W. Lerdprom, R. K. Chinnam, D. D. Jayaseelan, & W. E. Lee, *Porcelain production by direct sintering*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 16, pp. 4319–4325, 2016.
- [6] W. M. Cam & U. Senapati, *Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior*, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 190529, pp. 3–20, 1998.
- [7] W. Ryan & C. Radford, *Whitewares production, testing and quality control*, 1st ed. New York: Pergamon Press, 1987.
- [8] W. E. Worral, *Ceramic Raw Materials*, 2nd Revisi. Pergamon Press, 1982.
- [9] C. A. Jouenne, *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*. Paris: Éditions Septima, 1990.
- [10] R. A. Eppler & D. R. Eppler, *Glazes and Glass Coatings*. Ohio: The American Ceramic Society, 2000.
- [11] D. C. Maynard, *Ceramic Glazes*. London: Borax Holdings Limited, 1980.
- [12] J. R. Taylor & A. C. Bull, *Ceramics Glaze Technology*, 1st ed. Pergamon Press, 1986.
- [13] J. A. Labrincha & D. B. Lucas, *Apontamentos da disciplina de vidrados*. Univ. Aveiro, 2001.
- [14] J. S. Reed, *Principles of ceramics processing*, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, p. 658, 1995.
- [15] F. Singer & S. S. Singer, *Industrial Ceramics*, 1st ed. London: Chapman an Hall, 1978.
- [16] *Entendendo o Espaço de Cor $L^*a^*b^*$* . [Online]. Disponível: <http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>. [Acedido: 27-Ago-2017].
- [17] R. A. Cruz, S. A. Romero, R. M. Vargas, & L. M. Hallen, *Thermodynamic analysis of the SiO₂-NiO-FeO system*, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 16–17, pp. 1359–1365, 2005.
- [18] J. Britt, *The Complete Guide to High-Fire Glazes*. New York: Sterling Publishing Company, Inc., 2007.
- [19] L. Andias, *Resistência mecânica de grés porcelânico extrudido*, Universidade de Aveiro, 2017.